Ueber Polymolybdate und Molybdänsäuredihydrat

Inangural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von
der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Jakob Koppel Fröhlich

aus Storojineti

Tag der Promotion: 14. Dezember 1934
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1931

Druck: Paul Brandel, Berlin N 24

Referenten: Prof. Dr. A. Rosenheim.
Prof. Dr. W. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Bruder Carol gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0024

Einleitung

Die Bildung saurer Salze aus den Neutralsalzen von Säuren geht derartig vor sich, daß man zu den Neutralsalzen eine gewisse Menge freier Säure, bis zu einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration zugibt. Die Produkte, die bei dieser Reaktion entstehen, sind je nach Charakter bzw. Elektroaffinität des Anions bekanntlich sehr verschieden. Bei den starken Mineralsäuren werden aus derartigen Lösungen echte saure Salze entstehen, die im Molekül außer dem Kation noch ein oder mehr Atome kationischen Wasserstoffs enthalten. Daß dieser Vorgang bei starken Säuren von deren Basizität unabhängig sein kann, geht daraus hervor, daß man auch saure Salze starker einbasischer Säuren, wie der Salpeter- und Salzsäure, kennt, deren Auffassung als Molekularverbindung prinzipiell nichts an ihrem Charakter ändert.

Prinzipiell von diesen Vorgängen verschieden verläuft derselbe Vorgang bei den schwächeren anorganischen Säuren, speziell bei den Metallsäuren. Hier tritt bei Zusatz der betreffenden Säure zum Neutralsalz oder, was auf dasselbe herauskommt, bei der Ansäuerung der Lösung des Neutralsalzes mit einer starken Mineralsäure, da hierbei primär die Metallsäure in Freiheit gesetzt wird, eine Kondensation, im Anion, unter Bildung einer Polysäure ein. Dieser Vorgang ist der bei weitem häufigere. Er ist schon lange bekannt bei der Kiesel- und Borsäure, bei welch letzterer das bekannteste Salz der Borax ein Tetraborat ist; er ist bekannt bei der 6. Gruppe des Periodischen Systems, und zwar bei den Chromaten, wo Ostwald die Existenz des Cr_2O_7-Anions in wässeriger Chromsäurelösung schon frühzeitig nachgewiesen hat, und er zeigt sich auch bei der Antimon- und Überjodsäure.

Dieser Vorgang scheint damit in Zusammenhang zu stehen, daß die Säuren, die derartige Polysalze bilden, bei Versuchen, sie selbst in Freiheit zu setzen, stabil nur als Anhydride oder Oxyde bestehen. Das stimmt sowohl für die Antimon- und Kiesel- als auch Borsäure.

Bei der Bildung vieler derartiger Polysalze treten nun, wie bekannt, Anionen sehr mannigfacher Zusammensetzung auf, in denen vom Neutralsalz ausgehend, das Säureanhydrid stufenweise sich immer mehr mit dem ursprünglichen Anion kondensiert, sodaß sehr viel verschiedene Typen von Anionen sich bilden. Die Zahl der im Anion kondensierten Säuremoleküle steigt immer weiter mit zunehmender $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Lösung, bis schließlich je nach der Natur des Metalles, je nachdem ob es amphoteren Charakter hat oder nicht, es entweder gegenüber den

Mineralsäuren kationisch fungiert oder als Sol in der Lösung bleibt oder endlich ausgefällt wird.

Die mannigfachsten Verbindungen dieser Art kommen bekanntlich bei den Vanadaten sowie in der 6. Gruppe des Periodischen Systems, bei den Wolframaten und Molybdaten vor. Folgende Polywolframate und -molybdate sind aus der Literatur bekannt; sie werden durch Zusatz von Wolfram- oder Molybdänsäure zu den wässerigen Lösungen der normalen Wolframate und Molybdate oder auch durch steigende Ansäuerung der wässerigen Lösungen von Neutralsalzen mittels Mineralsäuren dargestellt.

R_2MoO_4 . aq.	normales	Molybdat	R_2WO_4 . aq.	normales	Wolframat
$R_2Mo_2O_7$. aq.	Di-	„	$R_2W_2O_7$. aq.	Di-	„
5 R_2O . 12 MoO_3 . aq.	Para-	„	5 R_2O . 12 WO_3 . aq.	Para-	„
$R_2Mo_3O_{10}$. aq.	Tri-	„	$R_2W_3O_{16}$. aq.	Tri-	„
$R_2Mo_4O_{13}$. aq.	Tetra-	„	$R_2W_4O_{13}$. aq.	Tetra-	„
$R_2Mo_8O_{25}$. aq.	Okto-	„	($R_2W_6O_{19}$. aq.	Hexa-	„)
$R_2Mo_{10}O_{31}$. aq.	Deka-	„	($R_2W_8O_{25}$. aq.	Okto-	„)
$R_2Mo_{16}O_{49}$. aq.	16-	„			

Diese Vielfalt der Polyverbindungen der Wolfram- und Molybdänsäure ließ frühzeitig das Bedürfnis nach einer klaren und systematischen Einteilung und nach Aufklärung der Konstitution dieser so säurereichen Verbindungen entstehen. Betrachtet man zunächst die Polywolframate genauer, so fällt es auf, daß bei Zugabe von Mineralsäuren zu den wässerigen Lösungen der normalen Di-, Tri- und Parawolframate gelbe, in Wasser unlösliche Wolframsäure ausgefällt wird, während diese Reaktion bei den Tetrawolframaten ausbleibt. Dazu kommt noch, daß die Erdalkalisalze der Tetrawolframate in Wasser löslich sind, während dies bei den normalen Di-, Tri- und Parawolframaten nicht der Fall ist. Diese sprunghafte Änderung in den Eigenschaften der Polywolframate, für die man eine Erklärung zunächst nicht finden konnte, gab den Anlaß, sie in zwei Gruppen einzuteilen, in gewöhnliche Wolframate, zu denen die normalen Di-, Tri- und Parawolframate gehören und wo die Reaktionen des WO_4-Ions vorherrschen, und in Metawolframate, zu denen die Tetra- und die noch höher kondensierten Wolframate zu zählen sind und wo diese Eigenschaften fehlen.

Aus den Metawolframaten gelang es, eine der gelben Wolframsäure analoge sogenannte Metawolframsäure darzustellen, die aber zum Unterschied von der ersten wasserlöslich ist und sehr gut kristallisiert. Sie hat die empirische Formel $H_2W_4O_{13}$. 8 H_2O. Dargestellt wird sie am besten, indem man eine konzentrierte Metawolframatlösung mit Salzsäure ansäuert und mit Äther ausschüttelt. Es bildet sich eine untere ölige Schicht, in der die Metawolframsäure enthalten ist und die dann im Vakuum auskristallisiert. Beim Erhitzen hält sie hartnäckig Wasser zurück, treibt man ihr aber durch Steigerung der Temperatur das gesamte Wasser

aus, so büßt sie ihren früheren chemischen Charakter ein, wird unlöslich und ist nicht mehr Metawolframsäure.

Copaux, als er sich mit der Frage der Konstitution dieser Verbindung beschäftigte, machte auf ihre Ähnlichkeit in bezug auf Bildungsweise und ihre Isomorphie mit den Heteropolysäuren des Wolframs, Bors, Siliciums und Phosphors aufmerksam.

Als Heteropolysäuren wird eine Gruppe von Verbindungen bezeichnet, deren komplexes Anion aus einer größeren Anzahl sauerstoffhaltiger Radikale besteht, von denen aber mindestens eines sich in seiner Zusammensetzung von den anderen unterscheidet. Sind sie alle gleicher Natur, so sprechen wir von Isopolysäuren. Solche Verbindungen gibt es eine ganze Menge, und die Neigung zu ihrer Bildung steigt im allgemeinen mit abnehmender Elektroaffinität der Elemente. In den Heteropolyanionen ist meistens ein Bestandteil in einfach molekularer Menge, während die molekularen Mengen des anderen in weiten Grenzen wechseln, aber beim Vergleich zahlreicher derartiger Verbindungen zeigte sich, daß in einer großen Anzahl von ihnen 12 Mol eines Säureanhydrides, wie WO_3, MoO_3, mit 1 Mol einer anderen Säure verbunden sind. Solche Verbindungen sind z. B.: $H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot aq.$, $H_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot aq.$, $4\,R_2OSiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot aq.$

Nach vielfach mißlungenen Versuchen gelang es Werner und Miolati auf Grund von theoretischen Vorstellungen und gestützt durch Experimentalarbeiten von Rosenheim eine klare systematische Einteilung der Heteropolyverbindungen vorzunehmen. Die Wernersche Koordinationslehre nimmt nun dieses Säureradikal, das in einfach molekularer Menge vorhanden ist, als Zentralatom mit der Koordinationszahl 6 an, bei dem die Sauerstoffatome durch die Säureradikale, die in der Heteropolyverbindung überwiegen, ersetzt sind. Danach leiten sich die Heteropolysäuren von den Stammsäuren $H_7[PO_6]$, $H_7[AsO_6]$, die zwar als solche nicht bekannt sind, aber ohne Änderung der Valenz von Phosphor und Arsen aus den bekannten Säuren durch Anlagerung von Wasser entstehen können, ab. Werden alle Sauerstoffatome durch Säureradikale ersetzt, so spricht man von gesättigten Grenzreihen. Zu dieser Gruppe gehören die beständigsten Heteropolyverbindungen: $H_7[As(WO_4)_6]$, $H_7[As(W_2O_7)_6]$, $H_7[P(MoO_4)_6]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ usw. Sie leiten sich von den Stammsäuren $H_7[AsO_6]$, $H_7[PO_6]$ ab. Die Säureradikale, die die Sauerstoffatome ersetzen, liegen in Form eines Oktaeders um das Zentralatom herum. Als Zentralatom fungiert dieses Element, das in diesen Verbindungen in sehr geringer Menge vorhanden ist. Werden nicht alle Sauerstoffatome der Stammsäure ersetzt, so gelangt man zu den ungesättigten Grenzreihen, wie $H_7[AsO(Mo_2O_7)_5]$, $H_7[PO_2(WO_4)_4]$.

Kehren wir zur Betrachtung der Metawolframsäure $H_2W_4O_{13} \cdot 8\,H_2O$ zurück, so war schon Copaux ihr hartnäckiges Zurückhalten von Wasser beim Erhitzen und ihre Analogie mit den Heteropoly-

säuren in bezug auf Bildungsweise und in ihren chemischen und kristallographischen Eigenschaften aufgefallen. Er schloß daraus, daß Wasser ein konstitutiver Bestandteil der Metawolframsäuremolekel und die Metawolframsäure eine Heteropolysäure mit H_2O als Kern in diesem Komplex und mit H_2 als Zentralatom sei. Er formulierte nun in Analogie mit den Heteropolysäuren des Bors, Siliciums und Phosphors

$[B_2O_3 . 24\ WO_3]\ (H_2O)_5 . 36\ H_2O$ $[SiO_2 . 24\ WO_3]\ (H_2O)_4 . 48\ H_2O$

$[P_2O_5 . 24\ WO_3]\ (H_2O)_4 . 48\ H_2O$

die Metawolframsäure als

$[3\ H_2O . 24\ WO_3]\ (H_2O)_6 . 48\ H_2O.$

Gegen diese Formulierung Copaux', nicht aber gegen seine Grundannahme sprach die Tatsache nach Rosenheim und Kohn[1]), daß das festgebundene Konstitutionswasser nicht, wie die Formel Copaux' es verlangt, $^1/_2$ Mol H_2O für jedes $(WO_3)_4$ beträgt, sondern mindestens 1 Mol, wenn nicht 3 Mol H_2O ausmacht. In Verfolg einer wissenschaftlichen Diskussion zwischen Rosenheim und Copaux und nach neuen Versuchen und Konstitutionswasserbestimmungen formulierten sie die Metawolframsäure als $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$. Sie gingen dabei vom Wasser, und zwar vom 6fach aggregierten, und nach der Wernerschen Koordinationslehre geordinativ gesättigten als Stammsäure aus: $(H_2O)_6 = H_{10}[H_2O]_6$, bei dem die Sauerstoffatome durch W_2O_7-Gruppen ersetzt sind, und gelangten so zu einer Säure der gesättigten Grenzreihe. Diese Anschauung ermöglichte nun eine Erklärung und fruchtbare systematische Einteilung der Polymolybdate und -wolframate. Die Metawolframate, zu denen die Tetra- und noch höher kondensierten Wolframate gehören, sind nun verschieden basische Salze der Aquowolframsäure $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$. Die Formel für das Tetrawolframat $K_2W_4O_{13} . aq. = K_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] . aq.$ Überträgt man diese Anschauung auch auf die einfachen Wolframate, so finden auch die Parawolframate $5\ R_2O . 12\ WO_3 . aq.$, die durch ihr merkwürdiges stöchiometrisches Verhältnis schon aufgefallen waren, eine befriedigende Erklärung. Zum Unterschied aber von den Metawolframaten sind hier die Sauerstoffatome der Stammsäure $H_{10}[H_2O_6]$ durch WO_4-Radikale zu ersetzen. Die neue Formulierung ergibt:

Di-Wolframat	$R_2O_2O_7$	=	$R_2H_4[H_2(WO_4)_6]$
Para- „	$5\ R_2O . 12\ WO_3$	=	$R_5H_5[H_2(WO_4)_6]$
Tri- „	$R_2O . 3\ WO_3$	=	$R_4H_6[H_2(WO_4)_6]$

Die eben entwickelten Anschauungen über die Natur der Polywolframate und ihre Auffassung als Heteropolyverbindungen mit Wasser als Kern lassen sich auch auf die Polymolybdate übertragen und ermöglichen uns ein Bild von ihrer Konstitution, wie sie uns auch in den Stand setzen, die zahlreichen Polymolybdate

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 69, 247 (1911).

systematisch einzuteilen. Wir erhalten dann für diese Verbindungen folgende Formeln:

Di-Molybdat	$R_2Mo_2O_7$	=	$R_6H_4[H_2(MoO_4)_6]$	
Para- „	$5\,R_2O\,.\,12\,MoO_3$	=	$R_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$	
Tri- „	$R_2O\,.\,3\,MoO_3$	=	$R_4H_6[H_2(MoO_4)_6]$	
Tetra „	$R_2Mo_4O_{13}$	=	$R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)]$	Meta-molybdate
Hexa- „	$R_2Mo_6O_{19}$	=	$R_4H_6[H_2(Mo_2O_7)]$	
Okto- „	$R_2Mo_8O_{25}$	=	$R_3H_7[_2(Mo_2O_7)]$	

Diese Teilung in zwei Gruppen ist schon deswegen berechtigt, weil die gewöhnlichen Molybdate, zu denen die Di-, Tri- und Paramolybdate zu zählen sind, in ihren Eigenschaften sich auffällig von der zweiten Gruppe der Metamolybdate unterscheiden. Bei der ersten sind die Reaktionen des MoO_4-Ions vorherrschend, während die zweite Gruppe dadurch charakterisiert ist, daß sie die Eigenschaft hat, Eiweißlösungen zu fällen, und daß ihre Erdalkalisalze löslich sind. Es muß noch bemerkt werden, daß eine der Metawolframsäure analoge Metamolybdänsäure bis jetzt nicht dargestellt werden konnte.

Gerechtfertigt wird die Auffassung der Polymolybdate als Heteropolyverbindungen mit Wasser im Kern des Komplexes dadurch, daß sie hartnäckig Wasser zurückbehalten und, wenn man ihnen das gesamte Wasser durch starkes Erhitzen und Schmelzen austreibt, ihre Farbe verändern, unlöslich werden und eine andere kristallographische Struktur annehmen, kurz ihren früheren chemischen Chaakter völlig einbüßen und, obwohl sie dasselbe stöchiometrische Verhältnis zwischen R_2O und MoO_3 haben, jetzt doch ein anderes chemisches Individuum darstellen. Gerechtfertigt wird aber noch diese Anschauung dadurch, daß diese Verbindungen nur aus wässerigen Lösungen bestehen, entweder indem man Lösungen von Neutralsalzen mit MoO_3 anreichert oder indem man die $H^{\cdot}$-Konzentration durch Ansäuerung fortlaufend steigert; gerechtfertigt wird sie aber noch dadurch, daß in den wasserfreien Schmelzsystemen $R_2O : MoO_3$ sich keine Polymolybdate nachweisen ließen. Groschuff[2]) hat nämlich das wasserfreie Schmelzsystem $Na_2O : MoO_3$ mittels thermischer Analyse untersucht und festgestellt, daß sich nur das neutrale Salz Na_2MoO_4 und daneben noch das Dimolybdat $Na_2Mo_2O_7$ bildet. Gestützt wird diese Auffassung durch Konstitutionswasserbestimmungen. Als Konstitutionswasser wird der Teil des Wassers dieser Verbindungen betrachtet, der im Kern sitzt und sich deswegen durch größere Bindefestigkeit unterscheidet. Als Endresultat dieser Ausführungen dürfte sicher sein, daß die Polyverbindungen des Molybdäns und Wolframs konstitutiv gebundenes Wasser enthalten. Diese Auffassung der Metawolframsäure und ihrer Salze, die durch Ähnlichkeit der Bildungsweise, der Leitfähigkeit und durch die Isomorphie

[2]) Ztschr. anorg. Chem. 58, 113.

mit den Heteropolysäuren gestützt wird, führt zu einer erfolgreichen Analogie mit ihnen, wie sie u. a. aus folgender Aufstellung hervorgeht:

$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$ $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$

$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$ $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$

Den Metawolframaten analog schienen beim Molybdän die Oktomolybdate zu sein, die man als saure Tetramolybdate auffassen konnte, während die eigentlichen Tetramolybdate dieses ausgeprägt analogischen Charakters ermangelten.

Bei den Parawolframaten, die, wie oben erwähnt, als Salze der Hexawolframquosäure $H_{10}[H_2(WO_4)_6] \cdot aq.$ formuliert wurden, ergab sich auf Grund von neueren Versuchen von Wolff und Rosenheim[3]) eine Modifikation dieser Formel. Deise Versuche zeigten nämlich, daß das Leitvermögen von Alkali-parawolframatlösungen, die bei Siedetemperatur hergestellt waren, sich stark von dem der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Lösungen unterscheidet. Aus dieser und noch anderen Tatsachen schlossen Rosenheim und Wolff auf eine konstitutive Änderung des Parawolframatanions während des Siedens, und zwar nahmen sie an, daß dabei eine hydrolytische Spaltung eines zweikernigen Anions $H_{14}\left[H_4\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\(WO_4)_6\end{matrix}\right]$ in zwei einkernige Heteropolyradikale $H_{10}[H_2(WO_4)_6]$ stattfindet.

Um nun die erwähnten Fragen auch bei den Polymolybdaten zu klären, wurde ihre gesamte Verbindungsreihe erneut dargestellt und ihre Konstitution, ihr Verhalten in wässeriger Lösung sowie die Bedingungen ihres Entstehens untersucht.

Im Verlaufe der Ausführung vorliegender Arbeit erschien eine Reihe sehr beachtenswerter Abhandlungen von Jander und seinen Mitarbeitern [4]), in denen er mit physikalisch-chemischen Methoden das Gebiet der Polywolframate und -molybdate untersuchte. Insbesondere versuchte er, mittels der Diffusionsmethode das Molekulargewicht der je nach der H'-Ionenkonzentration verschieden auskristallisierenden Verbindungen des Wolframs und des Molybdäns zu ermitteln, um so den Grad der Aggregierung festzustellen. Das wesentliche dieser Methode besteht darin, den Diffusionskoeffizienten D_1 der jeweiligen Lösung zu ermitteln, da nämlich folgende Bezehung zwschen Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht besteht: $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$. Das Molekulargewicht M_1 des in der Lösung vorhandenen Säureanions läßt sich annähernd errechnen wenn man das Molekulargewicht M_2 eines vergleichbaren Säureanions kennt und dessen Diffusionskoeffizienten D_2 ebenso bestimmt wie D_1. Die Ergebnisse dieser Methode sind

[3]) Ztschr. anorg. Chem. 193, 48 (1930).

[4]) Ztschr. anorg. Chem. 180, 129 (1928); 187, 60 (1930); 194, 383 (1930).

nicht in Zweifel zu ziehen, da sie auch neuerdings von Brintzinger[5]) mit Hilfe des Dialysierkoeffizienten bestätigt wurden.

Jander kommt auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen zu folgenden Feststellungen: Das Di-, Tri-, Para- und Meta-(Tetra)Wolframat sind nach ihm verschieden basische Salze einer 6fach aggregierten Säure $[W_6O_{21}]^{VI}$. Über die Konstitution will er keine Aussage machen, nur geht er auch, wie aus der Formel hervorgeht, von der stillschweigenden Voraussetzung konstitutiv gebundenen Wassers aus. Erstaunlich ist nur, daß Jander bei seiner Kurve, wo er die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration der Lösung graphis darstellt, nur einen Knick bekommt und so die Vielfalt der Polywolframate bloß auf die verschieden basischen Salze einer Hexawolframsäure zurückführt; noch erstaunlicher aber, daß die Metawolframate, die doch einen viel komplexeren Charakter als die Parawolframate haben und sich von ihnen in ihrem ganzen chemischen Verhalten völlig unterscheiden, — es sei nur erinnert, daß die Parawolframate bei Zugabe von Säuren gelbe Wolframsäure ausfällen, während diese Reaktion bei den Metawolframaten ausbleibt, — Träger desselben Anions wie die Parawolframate sein sollten.

Zu ganz anderen Ergebnissen kommt Jander bei der Untersuchung der Polymolybdate mit Hilfe der Diffusionsmethode. Das graphische Bild ergibt hier eine treppenförmige Kurve und wird dadurch der Mannigfaltigkeit der Polymolybdate gerecht. Er formuliert das Dimolybdat als $R_3[HMo_3O_{11}]$, das Para-, Tri- und Tetramolybdat als $R_5[HMo_6O_{21}]$, $R_4[H_2Mo_6O_{21}]$, $R_3[H_3Mo_6O_{21}]$, das Okto- als $R_3[H_7Mo_{12}O_{41}]$ und das Dekamolybdat als $R_5[H_7Mo_{24}O_{78}]$. Zu dem Dimolybdat ist zu bemerken, daß es durchaus wahrscheinlich ist, es als Salz einer Tri-Molybdänsäure zu betrachten, da Düllberg[6]) bei den analogen Vanadaten zu ähnlichen Schlüssen gekommen ist. Das Tri- und Paramolybdat stimmt in bezug auf den Grad der Aggregierung mit der Rosenheimschen Formulierung überein, während das bei den Tetramolybdaten nicht der Fall ist. Hier ist derselbe Einwand gegen Janders Formulierung, wie bei den analogen Tetrawolframaten zu erheben, aber nicht mit derselben Sicherheit, da ihre chemische Individualität und Beständigkeit im Gegensatz zu den Tetrawolframaten nicht sehr ausgeprägt ist. Bei den Oktomolybdaten, die von Rosenheim wie auch von Jander als Duodekamolybdate aufgefaßt werden, zeigt sich also wieder Übereinstimmung, während die Dekamolybdate, die, bis jetzt als Isopolysalze angesehen wurden, nach Jander Salze einer 24fach aggregierten Molybdänsäure sein sollten. Dies ist bei den Deka- durchaus möglich, da es schon früher unerklärlich war, wie aus den Duodeka- plötzlich Dekamolybdate, d. h. wie aus Heteropoly-Isopolyverbindungen entstehen. Die graphische Darstellung

[5]) Ztschr. anorg. Chem. 196, 55 (1931).
[6]) Ztschr. phys. Chem. 45, 129 (1903).

ergibt noch, daß der Punkt der höchsten, der 24fachen Aggregierung erreicht, wenn dem Alkalimolybdat die äquivalente Säuremenge hinzugefügt wurde; wird dann die Acidität weiter gesteigert, so wird dem amphoteren Charakter der Molybdänsäure gemäß das komplexe Anion zu einem komplexen Kation, und es dürfte jetzt die Bildung der gelben Molybdänsäure $MoO_3 . 2 H_2O$ zu erwarten sein, was aber aus der Kurve nicht hervorgeht.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit erstreckten sich auch auf erneute Darstellung und Untersuchung der gelben Molybdänsäure $MoO_3 . 2 H_2O$, die durch ihr eigenartiges Verhalten als Halbkolloid schon lange vielen Forschern, wie Bertheim, Rosenheim, Wöhler und Engels, aufgefallen war, und die sich auch durch ihre besondere Reaktionsfähigkeit vorteilhaft von der wasserfreien Molybdänsäure, dem Anhydrid MoO_3, unterscheidet.

Experimenteller Teil

I. Die Konstitution der Paramolybdate.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich, wie in der Einleitung schon hervorgehoben, darum, nach Möglichkeit für die Konstitution der verschiedenen Polymolybdate neues experimentelles Material beizubringen. Da sowohl nach den älteren Anschauungen Rosenheims und anderer, wie auch nach neueren Messungen von Jander eine Reihe der Polymolabdate Konstitutionswasser enthält, so war im wesentlichen festzustellen, ob durch exakte Konstitutionswasserbestimmungen die Menge des konstitutiv gebundenen Wassers einwandfrei sich würde nachweisen lassen. Als die Typen der zwei verschiedenen Klassen von Polymolybdaten, nämlich der wenig kondensierten und hoch kondensierten, sind einerseits die Para- und andererseits die Oktomolybdate anzusehen, während die Zugehörigkeit der dazwischen liegenden Stufen zu einer oder der anderen Klasse noch strittig erscheinen kann. Demgemäß ist die Konstitution der Paramolybdate weiter erforscht worden.

Die lange Zeit strittige Formulierung der Paraverbindungen als $3\,R_2O\,.\,7\,MoO_3\,.\,aq.$ oder $5\,R_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,aq.$, wie vielfach in der Literatur angegeben ist, ist analytisch kaum zu entscheiden und wird heute auf Grund von Analogien wohl allgemein durch letzteres Formelbild wiedergegeben.

Es ist in der Einleitung auseinandergesetzt worden, daß wiederum auf Grund von Analogien mit den Heteropolysäuren und den ihnen zugerechneten Metawolframaten und -molybdaten auch hier im Anion ein zentral gebundenes Aquosäuremolekül $H_{10}[H_2O]_6$ angenommen wurde, und daß dementsprechend den Paramolybdaten die Formel $R_5H_5[(MoO_4)_6]$ zugeschrieben wurde. Dieser Annahme entsprach es, daß das Ammoniumparamolybdat, das gewöhnliche Ammoniummolybdat des Handels, nach der Molekularformel $5\,(NH_4)_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,7\,H_2O$ zusammengesetzt ist, und daß von den 7 Wassermolekülen ohne Zersetzung nichts abgegeben werden kann, so daß nach der Formel $(NH_4)_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ dieses Salz kristallwasserfrei ist und nur Konstitutionswasser enthält. Dasselbe gilt für die Kalium- und Rubidiumparamolybdate, die mit großer Wahrscheinlichkeit analog dem Ammoniumsalz nur 7 Mol Konstitutionswasser enthalten, die aber für experimentelle Konstitutionswasserbestimmungen nicht geeignet sind, da sie offenbar sehr labil sind und sich sofort in Trimolybdate zersetzen.

Anders liegt die Sache beim Natriumparamolybdat, dessen Verhalten hier nochmals untersucht wurde. Die Verbindung er-

hält man in der üblichen Weise aus Alkalimolybdatlösungen bestimmter H'-Ionenkonzentration. Jander und seine Mitarbeiter haben haben den P_H-Wert dieser Lösungen gemessen und als P_H 4,5 ermittelt. Am bequemsten erhält man diese Lösungen, wenn man nach Rosenheim[7]) 1 Mol MoO_3 in einer siedenden wässerigen Lösung von $Na_2MoO_4 . 2 H_2O$ einträgt. Das Salz scheidet sich in großen, schönen, leicht kenntlichen prismatischen Säulen ab und läßt sich durch Umkristallisieren leicht reinigen. Zur Kontrolle wurde nur der Wassergehalt bestimmt, der dem von der Formel $5 Na_2O . 12 MoO_3 . 38 H_2O$ völlig entsprach.

0,8760 g Sbst. verloren 0,2182 g H_2O entspr. 24,90 % H_2O
0,9638 g „ „ 0,2400 g H_2O „ 24,92 % H_2O

$5 Na_2O . 12 MoO_3 . 38 H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O:	25,15 %	24,90; 24,92 %
MoO_3:	37,01 %	——
Na_2MoO_4:	37,84 %	——

Konstitutionswasserbestimmungen sind mit diesem Salze schon vielfach ausgeführt worden; so fand Rosenheim[8]), daß bei 140stündigem Erhitzen auf 60° dieses Salz 31 Mol Wasser abgab und dann gewichtskonstant blieb, und demgemäß 7 Mol Konstitutionswasser zurückbehielt. Bei 100° gab es aber schon nach 20-stündigem Erhitzen 36 Mol Wasser ab, so daß nur 2 Mol Wasser fest gebunden waren, woraus zu folgern wäre, daß hier eine höhere Polymerisierung eintrete. Dies war kaum zu beweisen, da hier die Verbindung unlöslich wurde. Zur Ergänzung dieser Versuche wurden noch zwei Messungen bei den Zwischentemperaturen, von 66° und 78°, ausgeführt, die zu den in der Tabelle 1 verzeichneten Ergebnissen führten.

Tabelle 1.

Wasserverlust

t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
66	0,9964 g	0,2116	21,23	32,1	5,9
78	0,9964 g	0,2352	23,60	35,8	2,2

Es zeigt sich hierbei, daß über 60° ein geringer Verlust in dem von Rosenheim als Konstitutionswasser angesehenen Wassergehalt eintritt, und daß dieser bei 78° stark zunimmt, so daß er dem von Rosenheim beobachteten Wasserverlust bei 100° beinahe gleichkommt.

Es wurden deswegen Trocknungsversuche bei Zimmertemperatur ausgeführt, indem das Salz im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 bis zur vollständigen Gewichtskonstanz stehen gelassen wurde. Zur Erreichung der Konstanz waren zehn Tage erforderlich, eine Zersetzung des Rückstandes war nicht eingetreten, wie

[7]) Ztschr. anorg. Chem. 96, 139 (1916).
[8]) Ztschr. anorg. Chem. 96, 140 (1916).

daraus hervorgeht, daß die Substanz in Wasser löslich blieb. Die Messungen führten zu den in Tabelle 2 angegebenen Werten.

Tabelle 2.

t°	Substanz	Wasserverlust in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
18	0,8260 g	0,1684	20,40	30,9	7,1
18	0,8682 g	0,1798	20,70	31,3	6,9

Hieraus ergibt sich in vollständiger Übereinstimmung mit den oben erwähnten Alkalimolybdaten, daß hier 7 Mol Wasser auf die Molekularformel konstitutiv gebunden sind, so daß für das entwässerte Produkt die Formel $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ durchaus berechtigt erscheint.

Eine weitere Berechtigung dieser Annahme kann man aus folgendem Vergleich mit den Parawolframaten ableiten. Wie in der Einleitung erwähnt, stimmten die Konstitutionswasserbestimmungen bei den Parawolframaten nicht mit der Annahme von 7 Mol konstitutiv gebundenen Wassers überein; es wurde z. B. für das Natriumsalz nur 4 Mol Konstitutionswasser ermittelt und hieraus eine zweikernige Formel abgeleitet. In der Konstitution des zweikernigen Anions trat offenbar beim Erhitzen der wässerigen Lösung eine Änderung ein, die nach einer Hypothese von Rosenheim und Wolff[9]) die Ursache dafür war, daß das molekulare Leitvermögen zum Sieden erhitzter Lösungen ein anderes war als das bei gewöhnlicher Temperatur dargestellter.

Enthielten nun die Paramolybdate nach obigen Befunden ein einkerniges koordinativ gesättigtes Anion, so war das Eintreten dieser Änderung des Leitvermögens beim Sieden nicht zu erwarten. Es wurde deswegen das Leitvermögen von Natriumparamolybdatlösungen nach der üblichen Kohlrauschschen Methode erneut bestimmt. Die Messungen ergaben folgende Werte:

Aequ. Leivermögen bei 25° v. $5\,Na_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 38\,H_2O$ (kalt bereitet).

v =	32	64	128	256	512	1024
λ =	95,40	106,9	115,5	125,2	132,8	148,6

Diese Werte stimmen mit den von Rosenheim[10]) früher erhaltenen gut überein, wie folgende Zahlen es zeigen:

v =	32	64	128	256	512	1024
λ =	99,8	108,7	116,9	124,8	135,1	146,1

Es wurde auch das äquivalente Leitvermögen einer längere Zeit zum Sieden erhitzten Lösung, die schnell auf 25° abgekühlt wurde, gemessen. Es betrug: für v = 32, λ = 93,65, v = 512, λ = 130,1. Aus diesen Messungen zeigt sich schon, daß eine Änderung des Leitvermögens bei den Paramolybdaten beim Sieden nicht einge-

[9]) l. c.
[10]) Ztschr. anorg. Chem. 96, 139 (1916).

treten ist, so daß sich weitere Messungen erübrigten, eine Tatsache, die für die ursprüngliche Formulierung der Paramolybdate als $R_5H_5[H_2(MoO_4)_6] . aq.$ sprach. Die Verschiedenheit der ganz analog zusammengesetzten Wolframate tritt besonders zutage, wenn man die von Rosenheim und Wolff ausgeführten Messungen hiermit vergleicht.

Aequ. Leitvermögen v. $5\,Na_2O . 12\,WO_3 . 28\,H_2O$. bei 25°.

	v =	32	64	128	256	512	1024
(kalt bereitet)	λ =	68,2	69,7	90,8	100,3	110	121,4
(vorher gekocht)	λ =	89,4	96,6	106,3	116,3	126,6	136,3.

II. Die Konstitution der Oktomolybdate.

1. Darstellung.

Unter den Polymolybdaten sind die sogenannten Oktomolybdate die ersten, die in ihren chemischen Eigenschaften mit Sicherheit den Metawolframaten entsprechen, trotzdem die letzteren auf 1 Mol Basis R_2O 4 Mol WO_3 enthalten, während hier auf 1 Mol R_2O 8 Mol MoO_3 kommen. Ein Unterschied besteht aber darin, daß man aus den Metawolframaten die freie Metawolframsäure darstellen kann, während dies bei den Oktomolybdaten nicht gelungen ist. Nach Jander[11]) unterscheiden sie sich noch dadurch, daß beim Wolfram die Meta- und Paraverbindungen sich von einer Hexawolframsäure ableiten, während die Oktomolybdate sich von einer Duodekamolybdänsäure ableiten und die Paraverbindungen des Molybdäns auch hier Salze einer Hexamolybdänsäure sind. Die Oktomolybdate waren schon seit jeher den Forschern durch ihre Neigung, in wohl ausgebildeten Prismen zu kristallisieren, sowie durch ihren Kristallwasserreichtum aufgefallen. Sie fielen weiterhin auf durch die starke Löslichkeit ihrer Salze im allgemeinen und durch die Löslichkeit ihrer Erdalkalisalze im besonderen, sowie durch ihre Fähigkeit, Eiweißlösungen zu koagulieren.

Sie werden mittels zwei Methoden hauptsächlich dargestellt, entweder versetzt man die wässerigen Lösungen der neutralen Molybdate mit der berechneten Menge Salzsäure, wobei sich aus der Lösung nach einigem Stehen schön kristallisierende Salze abscheiden, oder man sättigt diese Lösungen mit gelber Molybdänsäure $MoO_3 . 2\,H_2O$ und erhält auch auf diesem Wege die Oktomolybdate. Hauptsächlich wird natürlich die erste Methode angewandt, während nach der zweiten nach Rosenheim[12]), der diese Methode als erster anwandte, bis jetzt nur Natrium- und Ammoniumaktomolybdate dargestellt wurden. Prinzipiell beruhen natürlich beide Verfahren auf derselben Grundlage, nämlich auf Anreicherung der Lösung an genügender Menge Wasserstoffionen zur Bildung der gewünschten Oktomolybdate. Jander, der dieses Ge-

[11]) l. c.
[12]) Rosenheim u. Felix: Ztschr. anorg. Chem. 79, 292.

biet sehr systematisch untersucht und die H'-Ionenkonzentration immer gemessen hat, fand, daß Oktomolybdate nur dann entstehen, wenn der P_H-Wert der Lösung $P_H = 2{,}9$ beträgt. Es ist hier noch zu bemerken, daß mnsich streng an die H'-Ionenkonzentration halten muß, wenn man nicht verunreinigte Produkte oder Gemische von Salzen erhalten will. Fügt man z. B. einer Natriummolybdatlösung etwas mehr als die berechnete Menge Salzsäure zu, so erhält man ein Oktomolybdat, das zuviel MoO_3 enthält und dessen Löslichkeit herabgesetzt ist, das also durch Natriumdekamolybdat verunreinigt ist. Das letztere bildet sich nämlich bei höherer H'-Ionenkonzentration.

Es muß aber schon hier gesagt werden, daß beide oben angeführten Verfahren nicht immer zum Ziele führen. So versagen sie bei der Darstellung von Kalium- und Erdalkali-Oktomolybdaten, was des näheren bei der Darstellung dieser Salze ausgeführt werden soll. Diese Schwierigkeiten wurden behoben durch ein neues Verfahren, das die früheren durch die leichte und bequeme Darstellungsweise von Oktomolybdaten übertrifft. Kocht man nämlich gelbe Molybdänsäure, auf die in einem besonderen Abschnitt weiterhin genauer eingegangen werden soll, mit reinem Methylalkohol, so entsteht eine weiße, leicht zersetzliche, aber sehr stark wasserlösliche Verbindung. Stellt man sich eine an MoO_3 10—15%ige wässerige Lösung dieser Verbindung her und fügt ihr Lösungen von Neutralsizen, wie KCl, $AgNO_3$, $BaCl_2$ usw. zu, so fallen die betreffenden Oktomolybdate sehr schön kristallisiert aus.

a) Natriumoktomolybdat.

Eine 30%ige Natriummolybdatlösung wird mit der berechneten Menge Salzsäure von der Dichte 1,12 unter starkem Rühren, damit sich die ausscheidenden weißen Polyverbindungen lösen, bei Zimmertemperatur versetzt. Die Lösung färbt sich dabei gelblich und aus ihr scheidet sich dann bei 0° nach kurzer Zeit das Salz in schönen Prismen ab. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$$Na_2O \,.\, 8\, MoO_3 \,.\, 16\, H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	67,20 %	67,10; 66,92 %
H_2O:	19,17 %	19,54; 19,54 %
Na_2MoO_4:	13,70 %	14,30; 14,50 %

Die Analysen des Natriumsalzes ebenso wie die der folgenden Salze wurden folgendermaßen ausgeführt: Die freie Molybdänsäure wurde auf acidimetrischem Wege mittels Natronlauge bestimmt. Als Indikator diente Phenolphthalein. Der Wassergehalt wurde durch Glühen im Porzellantiegel ermittelt. Der Gehalt an neutralem Alkali- bzw. Erdalkalimolybdat ergab sich aus der Differenz.

Es muß hier bemerkt werden, daß Felix[13]) in seiner Arbeit ein anderes Natriumoktomolybdat in den Händen hatte, und zwar ein etwas wasserreicheres. Er formulierte es als $Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 17\,H_2O$, aber trotz vielfacher Reproduktion wurde immer wieder ein Salz mit nur 16 H_2O gefunden.

b) Ammoniumoktomolybdat.

Eine wässerige 10%ige Lösung von Ammoniumparamolybdat wurde mit der berechneten Menge Salzsäure (D = 1,12) versetzt. Es schied sich dabei ein Niederschlag schön kristallisierender Nadeln ab, die lufttrocken analysiert wurden.

$(NH_4)_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$:	3,66 %	3,42; 3,45 %
MoO_3:	81,13 %	81,52; 81,55 %
H_2O:	15,07 %	15,03 %

Der Gehalt an MoO_3 wurde durch Verglühen ermittelt. Ammoniak wurde mittels Natronlauge überdestilliert und titrimetrisch bestimmt. Der Wassergehalt ergab sich aus der Differenz.

Auch dieses Salz stimmt mit dem von Felix dargestellten im Wassergehalt nicht überein. Er findet ein Ammoniumsalz von der Formel $(NH_4)_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 15\,H_2O$.

c) Kaliumoktomolybdat.

Versuche, durch Einwirkung von Salzsäure auf K_2MoO_4-Lösung Kaliumoktomolybdat darzustellen, mißlangen. Es schied sich dabei immer das in Nadeln kristallisierende und in Wasser unlösliche Trimolybdat ab, das die weitere Kondensierung verhinderte. Auch das von Asch[14]) angegebene Verfahren, durch Digerieren gewogener Mengen von Molybdänsäure und Kaliumkarbonat in wässeriger Lösung zunächst Kaliumtetramolybdat darzustellen und dann dessen wässerige Lösung mit gasförmiger schwefliger Säure zu sättigen, wobei sich Kaliumoktomolybdat abscheiden sollte, verlief ergebnislos. Dagegen gelang es, durch Umsetzung einer 10%igen Lösung von Natriumoktomolybdat mit der entsprechenden Menge einer 10%igen Lösung von KCl bei Zimmertemperatur das Kaliumoktomolybdat darzustellen, das in Prismen kristallisiert und in Wasser löslich ist.

$K_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 13\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	68,10 %	67,05; 67,65 %
H_2O:	15,81 %	16,17; 16,17 %
K_2MoO_4:	16,08 %	16,48 %

Es gelang auch, durch Zufügen einer wässerigen KCl-Lösung zu

[13]) Dissertation Berlin, 1912.
[14]) Dissertation Berlin, 1902.

einer konzentrierten Molybdänsäurelösung ein kristallwasserreicheres Kaliumoktomolybdat zu erhalten, das folgende Zusammensetzung hatte:

$K_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	62,04 %	61,86 %
H_2O:	23,28 %	23,47 %
K_2MoO_4:	14,66 %	14,67 %

d) Bariumoktomolybdat.

Die Versuche nach Felix' Angaben, nämlich durch Zufügung einer berechneten Menge Salzsäure zu einer wässerigen Suspension von $BaMoO_4$ Bariumoktomolybdat darzustellen, scheiterten. Es wurde meistens als Endprodukt ein verunreinigtes Bariumparamolybdat erhalten. Dagegen konnte das Salz nach der schon früher erwähnten Methode, durch Zugabe einer $BaCl_2$-Lösung zu einer konzentrierten Molybdänsäurelösung, dargestellt werden. Es kristallisiert in prismatischen Tafeln und ist in Wasser löslich.

$BaO \cdot 8\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	61,33 %	61,00; 61,10 %
H_2O:	20,82 %	20,65; 20,56 %
$BaMoO_4$:	18,08 %	18,25; 18,23 %

Um den mittels Titration erhaltenen Wert für MoO_3 zu kontrollieren, wurden zwei Bariumbestimmungen ausgeführt und aus ihnen und den Wasserbestimmungen der Wert für MoO_3 als Differenzwert errechnet. Er stimmte mit dem durch Titration erhaltenen vorzüglich überein.

Das Salz, das Felix durch Zugabe von Salzsäure zu einer wässerigen Suspension von $BaMoO_4$ erhalten hatte, hat einen etwas größeren Wassergehalt. Er findet: $BaO \cdot 8\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$.

e) Silberoktomolybdat.

Silberoktomolybdat ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Wempe[15]) erhielt bei seinen Versuchen mit Silbermolybdat Gemische von Salzen. Auch die Versuche von Felix, durch Umsetzung von Natriumoktomolybdat mit $AgNO_3$ dieses Salz zu erhalten, mißlangen. Gibt man aber zu einer 10%igen wässerigen Lösung von gelber Molybdänsäure Silbernitratlösung zu, so fällt sofort ein in schönen Nadeln kristallisierender Niederschlag aus. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$Ag_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag_2O:	14,50 %	14,46; 14,46 %
H_2O:	13,50 %	12,82; 13,06 %
MoO_3:	72,02 %	72,60 %

[15]) Ztschr. anorg. Chem. 78, 298 (1912).

Der Silbergehalt wurde nach Vollhard bestimmt und mit Hilfe der Wasserbestimmungen ergab sich der Wert für die Molybdänsäure aus der Differenz.

f) Dicyandiamidin-oktomolybdat.

Gibt man zu einer konzentrierten Molybdänsäurelösung eine Lösung von Dicyandiamidinsulfat zu, so scheidet sich kurz danach das Oktomolybdat in Prismen aus. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$(C_2N_4H_7O)_2O \,.\, 8\, MoO_3 \,.\, 10\, H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	74,00 %	73,52; 73,56 %
$(C_2N_4H_7O)_2O$:	14,26 %	14,50; 14,55 %
H_2O:	11,55 %	11,94 %

Die Molybdänsäure wurde durch vorsichtiges Verglühen bestimmt, die Base mit Hilfe der Stickstoffbestimmung. Der Wasserwert ergab sich aus der Differenz.

2. Über die Konstitution der Oktomolybdate.

Die Oktomolybdate $R_2O \,.\, 8\, MoO_3 \,.\, aq.$ sind, wie in der Einleitung des näheren ausgeführt wurde, als Heteropolysalze zu betrachten und entsprechend dieser Auffassung als dreibasische Salze einer 12-Molybdänaquosäure $R_3H_7\,[H_2(Mo_2O_7)]$ zu formulieren. Auch Jander findet auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten, daß den Oktomolybdaten eine 12fache Aggregierung, wie in der Einleitung erwähnt, zuzuschreiben ist. Es wurde nun im folgenden untersucht, wie sich die Oktomolybdate bei steigender Temperatur und auch im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure in bezug auf ihre Wasserabgabe verhalten. Es wurden also Konstitutionswasserbestimmungen isobarer und isothermer Natur gemacht, um zu sehen, ob die Salze den von der Theorie der Heteropolysalze geforderten Gehalt an Konstitutionswasser besitzen. Es muß hier gleich bemerkt werden, daß die experimentellen Befunde nicht immer den theoretischen Erwartungen entsprechen; das hat seinen Grund darin, daß bei manchen Salzen der Unterschied in der Bindefestigkeit zwischen Kristall- und Konstitutionswasser sehr geringfügig ist. Bei diesen Bestimmungen darf nicht außer acht gelassen werden, ob nicht mit der Abgabe von Wasser auch irgendwelche Veränderungen der Löslichkeit oder anderer wesentlicher Eigenschaften konstitutiven Charakters vor sich gegangen sind. Nur die Wassermenge, die, ohne eine solche Veränderung des Salzes hervorzurufen, entweicht, darf als Kristallwasser betrachtet werden. Der Restgehalt ist dann Konstitutionswasser.

Die Entwässerung wurde bei folgenden Temperaturen ausgeführt: 78, 100, 110 [333], 140 °, 189 °. Die Substanz befand sich in einem Porzellanschiffchen, das in eine einseitig geschlossene Glas-

röhre gestellt war. Diese steckte derartig in einem Kolben, daß sie vom Dampf der darin zum Sieden erhitzten Heizflüssigkeit umspült wurde. Das Schiffchen wurde dann in einem mäßigen CO_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

$Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$ als Heteropolysalz = $Na_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 20\,H_2O$.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
78	0,7040 g	0,0818	11,73	14,6	9,4
100	0,7040 g	0,0118	16,69	20,8	3,2
110	0,7040 g	0,0123	17,45	21,8	2,2
140	0,7040 g	0,0125	17,45	21,8	2,2
189	0,7040 g	0,0127	18,06	22,0	2,0

Isotherme Entwässerung im Vakuum bei 18°.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
18	0,6290 g	0,0752	11,84	14,8	9,2
18	0,7600 g	0,0900	11,95	14,9	9,1

$K_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 13\,H_2O$ als Heteropolysalz = $K_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 15\,H_2O$.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
78	0,5700 g	0,0687	12,72	15,7	3,8
100	0,5700 g	0,0749	13,14	16,2	3,3
110	0,5700 g	0,0806	14,15	17,5	2,0
140	0,5700 g	0,0812	14,26	17,6	1,9
189	0,5700 g	0,0838	14,69	18,1	1,4

Isotherme Entwässerung im Vakuum bei 18°.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
18	0,7400 g	0,0736	9,95	12,3	7,2

$Ag_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$ als Heteropolysalz = $Ag_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 14\,H_2O$.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
66	0,4426 g	0,0428	9,67	12,9	5,1
78	0,4426 g	0,0460	10,40	13,8	4,2

Isotherme Entwässerung im Vakuum bei 18°.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
18	0,3660 g	0,0280	7,65	10,2	7,8

Betrachtet man die einzelnen Stadien des Wasserverlustes bei den verschiedenen Salzen, so fällt es auf, daß das Natriumsalz bei 78° 14,6 Mol Wasser, also nach seiner Formel etwas zu wenig, bei 100° aber schon 20,8 Mol, also etwas zu viel verliert. Seiner Formel $Na_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 20\,H_2O$ gemäß müßte es nur 20 Mol Wasser verlieren, aber der etwas größere Verlust läßt auf beginnende Zersetzung schließen. Beim Kaliumsalz gehen bei 78° 15,7 Mol Wasser weg, während seiner Formel $K_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 15\,H_2O$ gemäß nur 15 Mol weggehen müßten, was im großen und ganzen den theoretischen Erwartungen entspricht. Das Silbersalz $Ag_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 14\,H_2O$ verliert bei 78° 13,8 Mol Wasser; der theoretische Verlust müßte 14 Mol betragen, was also eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Befunde und dem von der Theorie geforderten Werte bedeutet. Die Ergebnisse der Entwässerung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure sind nicht eindeutig, da sie bei den eben betrachteten Salzen im allgemeinen nur einen Teil des Kristallwassers abgeben.

Es zeigt sich also, trotz des individuellen Verhaltens der einzelnen Salze bei der Entwässerung und trotzdem die Konstitutionswasserbestimmungen nicht immer ganz exakte Ergebnisse liefern, doch die erhaltenen Werte beim Natrium- und Kaliumsalz in der Nähe der von der Theorie geforderten Werte liegen, und beim Silbersalz, das wie die meisten Silberverbindungen sehr beständig ist, sich sogar eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen Wert und experimentellen Befund findet. Diese Tatsachen sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Auffassung der Oktomolybdate als Heteropolyverbindungen und als dreibasische Salze der Aquomolybdänsäure $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$.

3. Umsetzungen mit Natriumoktomolybdat.

Stellt man sich eine Natriumoktomolybdatlösung her und fügt ihr wässerige Lösungen von KCl, $BaCl_2$, $Tl(NO_3)_3$ usw. zu, so fallen Niederschläge verschiedener Kristallform aus. Die Analyse ergibt, daß nicht wie vermutet wurde ein und dasselbe Anion, in diesem Falle das Oktomolybdatanion, mit dem zugefügten Kation ausfällt, sondern daß verschieden kondensierte Verbindungen, und zwar in manchen Fällen ein Okto-, Hexa- oder Tetramolybdat, in anderen Fällen wiederum Salze nicht konstanter Zusammensetzung, sich abscheiden. In wässeriger Lösung scheint also das komplexe Anion des Oktomolybdates einer hydrolytischen Zersetzung zu unterliegen, die oft von Umständen abhängig ist, die der Beobachtung nicht zugänglich sind.

a) Umsetzung mit Kaliumchlorid.

Fügt man einer wässerigen Lösung von $Na_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 16\,H_2O$ eine Kaliumchloridlösung hinzu, so fällt ein kristallinischer Niederschlag aus, der sich bei der Analyse als Kaliumoktomolybdat $K_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 13\,H_2O$ erweist. Es wird dadurch möglich, dieses

Salz, dessen Herstellung durch ein anderes Verfahren mißlungen ist, darzustellen. Die analytischen Werte sind im Abschnitt über Oktomolybdate angegeben.

b) Umsetzung mit Guanidiniumchlorid.

Bei Zugabe einer Guanidiniumchloridlösung zum Natriumoktomolybdat beginnt nach kurzer Zeit ein Niederschlag auszufallen. Stellt man die Lösung in Eis, so scheidet sich nach einigen Stunden ein in Prismen kristallisierender Niederschlag in reichlicher Menge ab. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$(CN_3H_6)_2O \cdot 6\,MoO_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	79,93 %	80,07; 80,05 %
$(CN_3H_6)_2O$:	12,58 %	12,58; 13,00 %
H_2O:	7,49 %	7,15 %

Formulieren wir dieses Hexamolybdat als Heteropolysalz, so erhalten wir ein vierbasisches Salz mit 5 Mol Kristallwasser:

$(CN_3H_6)_4H_6\,[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 5\,H_2O$.

Wasserverlust

t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
66	0,4448 g	0,0209	4,71	5,6	3,4
78	0,4448 g	0,0214	4,81	5,8	3,2
100	0,4448 g	0,0236	5,30	6,3	2,7

Die Entwässerung ergibt also einen Verlust von 5,6 Mol H_2O bei 66°, während der theoretische Verlust nur 5 Mol beträgt. Die geringe Differenz zwischen empirischem Befund und theoretischem Wert spricht wiederum für die Berechtigung der Auffassung dieses Salzes als Heteropolysalz $(CN_3H_6)_2H_6\,[H_2(Mo_2O_7)_6]\,5\,H_2O$.

c) Umsetzung mit Dicyandiamidinsulfat.

Bei Zugabe von Dicyandiamidinsulfatlösung fällt nach kurzem Stehen ein in Nadeln kristallisierender Niederschlag aus. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

$(C_2N_4H_7O)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	67,60 %	67,20; 67,39 %
$(C_2N_4H_7O)_2O$:	26,10 %	26,57 %
H_2O:	6,34 %	6,13 %

Fassen wir dieses Salz, wie die früheren Verbindungen, als Heteropolysalz auf, so müssen wir ihm die Formulierung $(C_2N_4H_7O)_6H_4\,[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 6\,H_2O$ zuschreiben.

d) Umsetzung mit Bariumchlorid.

Die Umsetzungen mit $BaCl_2$ scheinen eine starke hydrolytische Zersetzung des Anions hervorzurufen, denn die erhaltenen Niederschläge hatten keine konstante Zusammensetzung, wie auch ihr kristallinisches Bild ein wechselndes war. Die Analyse der er-

haltenen Fällungen ergab folgendes wechselndes Verhältnis von $BaO : MoO_3 = 1 : 6{,}6;\ 1 : 5{,}3;\ 1 : 2{,}8$.

e) Umsetzung mit Thalliumnitrat.

Auch hier zeigt sich dieselbe Erscheinung wie bei der Umsetzung mit Bariumchlorid. Die erhaltenen Niederschläge waren amorpher Natur und besaßen keine konstante Zusammensetzung. Das Verhältnis von $Tl_2O : MoO_3$ war ein wechselndes. $Tl_2O : MoO_3 = 1 : 4{,}1;\ 1 : 4{,}9$.

Die nicht konstante Zusammensetzung der Niederschläge beim Barium- und Thalliumsalz scheint von geringfügigen Änderungen der Konzentration der Lösung einerseits und von der Temperatur anderseits abzuhängen.

Es ist ganz klar, daß in Lösungen von solch komplizierten und hoch aggregierten Ionen, wie es das Anion des Oktomolybdates darstellt, der hydrolytische Einfluß des Wassers sich bemerkbar machen muß, und daß deswegen in solchen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen dem ursprünglichen Ion und seinen Spaltprodukten vorherrscht, das von der Konzentration und der Temperatur der Lösung abhängig ist. Gibt man zu dieser Lösung des Oktomolybdates Neutralsalze zu, die unlösliche Niederschläge mit den in der Lösung vorhandenen Spaltprodukten bilden, so erhält man Gemische von Salzen, wie es beim Barium und Thallium der Fall war, und die natürlich kein richtiges Bild von den in der Lösung vorhandenen Verhältnissen geben. Anders ist es natürlich, wenn man Salze, die mit den in der Lösung vorhandenen Ionen lösliche Verbindungen bilden, zufügt; es kristallisiert dann ein Salz aus, dessen Anion in der Lösung vorherrscht, wie das Kaliumoktomolybdat bei der Umsetzung mit KCl und die zwei früher beschriebenen Salze des Guanidins und des Dicyandiamidins. Das Auskristallisieren von höher basischen Salzen der Buodekamolybdänsäure $H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6] . aq.$ wie das aus Umsetzungen erhaltene vierbasische Guanidinium- und sechsbasische Dicyandiamidiniumsalz, spricht wiederum für die Auffassung der Metamolybdate als Heteropolyverbindungen.

4. Zersetzungsprodukte des Natriumoktomolybdates.

Schon Ullik[16]) konnte ein sehr eigentümliches Verhalten der Oktomolybdate beobachten. Er fand nämlich, daß bei längerem Stehen die klaren Kristalle des Natriumsalzes trübe und rissig werden und in ein Pulver zerfallen, das aus sehr charakteristischen mikroskopischen sechsseitigen Säulen besteht. Die Analyse dieses in Wasser sehr schwer löslichen Pulvers führte zu der Formel $Na_2O . 10\,MoO_3 . 7\,H_2O$. Felix[17]) bestätigte diese Angaben Ulliks und fand aber noch, daß durch Kochen einer wässerigen Natrium-

[16]) Wien. Akad. Ber. 60, 295 (1869); Ann. Chem. 153, 373 (1870).
[17]) l. c.

oktomolybdatlösung das Dekamolybdat erhalten werden kann. Diese Angaben Felix' wurden überprüft und konnten bestätigt werden. Kocht man nämlich eine wässerige 10%ige Lösung von Natriumoktomolybdat, so wird sie zunächst gelb und bleibt klar. Erst nach längerem anhaltendem Kochen beginnt sie sich zu trüben und es scheidet sich ein Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop die charakteristischen sechsseitigen Säulen zeigt. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Seine Analyse ergab folgende Werte:

$Na_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	81,41 %	81,60; 81,88 %
H_2O:	5,65 %	5,95 %
Na_2MoO_4:	12,94 %	12,31 %

Dieses Salz unterscheidet sich von dem von Felix erhaltenen im Wassergehalt; es besitzt weniger um 2 Mol H_2O.

Um den Punkt der Temperatur zu finden, bei dem sich das gelöste Oktomolybdat zu zersetzen und in das Dekamolybdat sich umzuwandeln beginnt, wurde eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Natriumsalz ausgeführt. Lösung und Bodenkörper befanden sich in einem verschlossenen Glasgefäß, das in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur 24 Stunden lang gerührt wurde. Danach wurden zwei Proben herauspipettiert, und um das Mitreißen fester Teilchen zu verhindern, war die Pipettenspitze mit einem Wattestopfen versehen. Beide Proben der Lösung wurden dann in verschlossenen Wägegläsern gewogen und im Meßkolben auf 100 ccm verdünnt. Dann wurden je 20 ccm dieser verdünnten Lösung mit n/10 NaOH titriert und aus der verbrauchten Lauge der Gehalt an $Na_2O \cdot 8\,MoO_3$ errechnet. Die Herstellung der gesättigten Lösung bei 0° wurde in einem Deva-Gefäß vorgenommen, das mit Eis gefüllt war. Die Temperaturen der Bäder für die anderen Löslichkeitsbestimmungen wurden mittels eines Ostwaldschen Thermostaten konstant gehalten.

t°	Einwage	Verbr. ccm n/10 NaOH	100 g Lsg. enth. $Na_2O \cdot 8\,MoO_3$
0	3,3793 g	14,90	19,07 g
0	2,4648 g	10,88	19,14 g
25	2,6156 g	21,85	36,23 g

t°	Einwage	Verbr. ccm n/10 NaOH	100 g Lsg. enth. $Na_2O \cdot 8\,MoO_3$
25	3,3865 g	28,90	36,95 g
30	1,9568 g	16,32	36,14 g
30	2,9981 g	25,40	36,70 g

Es ist noch zu bemerken, daß der Bodenkörper der Lösung bei 30° unter dem Mikroskop ein verändertes kristallinisches Bild, und zwar die für das Dekamolybdat $Na_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$ typischen

länglichen Säulen, zeigte. Die Analyse des Bodenkörpers ergab folgende Werte:

$Na_2O \cdot 9\,MoO_3 \cdot 11\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	74,04 %	74,39; 74,71 %
H_2O:	12,72 %	12,30; 12,16 %
Na_2MoO_4:	13,24 %	13,22 %

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen und die Analyse des Bodenkörpers zeigen, daß das Oktomolybdat sich bei 30° zu zersetzen beginnt; dafür spricht das erhaltene Nonamolybdat, das eigentlich nicht existiert, sondern nur ein Gemisch von Natriumokto- und von dem eben entstandenen Nariumdekamolybdat darstellt. Eine weitere Bestätigung dieser Annahme ist die geringe Abnahme der Löslichkeit bei 30°, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Das Dekamolybdat schließt als sehr beständiges Endglied die Reihe der Polymolybdate, die mit den Di- und Paramolybdat beginnt und über das Tetra-, Hexa- und Oktomolybdat fortschreitet. Über die Konstitution dieser Verbindung ist schwer etwas auszusagen. Rosenheim und Felix formulierten sie als Isopolysalze, waren sich aber damals schon bewußt, daß es einen Widerspruch bedeutet, wenn aus den als Heteropolysalze formulierten Oktomolybdaten Isopolysalze, wie die Dekamolybdate, entstehen sollten. Die Dekamolybdate sind aber nicht nur durch Zersetzung aus den Oktomolybdaten zu erhalten, sondern sie werden hauptsächlich direkt aus den wässerigen Lösungen der normalen Molybdate durch starke Ansäuerung dargestellt.

III. Dekamolybdate.

Für die Dekamolybdate findet sich keine Analogie bei den Wolframaten. Solch hochkondensierte Verbindungen vermag nur die Molybdänsäure zu bilden. Ullik[18]) und Rosenheim[19]) waren die ersten, die diese Verbindungen darstellten und untersuchten. Die Dekamolybdate entstehen, wenn man den konzentrierten wässerigen Lösungen von neutralen Molybdaten die äquivalente Menge Säure zufügt. Man unterscheidet zwei Reihen von Dekamolybdaten: die löslichen und die unlöslichen. Die letzteren haben einen viel geringeren Wassergehalt und die charakteristische Kristallform: sechsseitige längliche Säulen, während die Kristallstruktur bei den löslichen undeutlich ausgebildet ist. Beim Kochen gehen die löslichen in die unlöslichen Dekamolybdate über.

Es ist schon vorhin angedeutet worden, daß die Dekamolybdate von Rosenheim und Felix zunächst als Isopolysalze formuliert wurden, und daß sie sich aber auch über das Unbefriedigende dieser Formulierung klar waren. Jander faßt die Dekamolybdate als

[18]) Wien, Akad. Ber. 60, 295 (1869).
[19]) Ztschr. anorg. Chem. 79, 292 (1913).

Salze einer 24fach aggregierten Molybdänsäure $H_5[H_7(Mo_{24}O_{78})]$ auf, und zwar kommt er zu dieser Feststellung auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten. Er führt auch das Argument an, das zwischen der Formel der Dekamolybdate $R_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot aq.$ und seiner Formulierung $2{,}5\,Na_2O \cdot 24\,MoO_3 \cdot aq.$ analytisch nicht zu entscheiden ist. Es ist schon vorhin dargelegt worden, daß die Dekamolybdate auch aus den Oktomolybdaten, die doch nach unserer Auffassung Duodekamolybdate sind, entstehen. Diese Umwandlung kann aber nur so gedacht sein, daß aus den Duodekamolybdaten $R_3H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$, die zu der gesättigten Grenzreihe der Heteropolyverbindungen gehören, unter Abspaltung von zwei Molybdänsäure-Resten die ungesättigte Grenzreihe der Dekamolybdate $H_{10}\left[H_2\,\overset{O}{(Mo_2O_7)_5}\right]$ entsteht. Solche Spaltungen und Umwandlungen von gesättigten Grenzreihen der Duodekaverbindungen in ungesättigte Reihen der Dekaverbindungen sind vielfach beobachtet worden. Marigmac[20]) z. B. hat festgestellt, daß Wolframsilicate $R_8[Si(W_2O_7)_6]$ in wässeriger Lösung sich durch Hydrolyse in die Dekaverbindung $R\left[Si\,\overset{O}{(W_2O_7)_5}\right]$ umwandeln. Ähnliche Spaltungen finden sich bei den Arsenwolframaten $R_7[As(W_2O_7)_6]$.

In Analogie zu diesen Fällen ist es am wahrscheinlichsten, den Übergang von Okto- in Dekamolybdate als den der gesättigten Grenzreihe in die ungesättigte aufzufassen. Im Hinblick auf diese Annahme wurden nun die Dekamolybdate dargestellt und untersucht.

1. Unlösliche Dekamolybdate.

a) Natriumdekamolybdat.

Eine 10%ige wässerige Lösung von Natriummolybdat wird mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt. Aus der klaren Lösung scheidet sich nach zwei Tagen beim Stehen im Thermostaten bei 40—50° das Natriumsalz in weißen sechsseitigen Säulen ab. Es ist in heißem und kaltem Wasser sehr schwer löslich.

$Na_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	80,52 %	80,84; 80,65 %
H_2O:	6,71 %	7,14; 7,06 %
Na_2MoO_4:	12,80 %	12,15 %

b) Kaliumdekamolybdat.

Die Darstellung des Kaliumsalzes geschah analog der des Natriumsalzes. Durch Erwärmen einer 10%igen Lösung von K_2MoO_4 mit der äquivalenten Menge HCl bei 40—50° im Thermo-

[20]) Compt. rend. 55, 888 (1862); 58, 809 (1864).

staten erhält man nach einigen Tagen das Kaliumsalz, das in sechsseitigen länglichen Säulen kristallisiert und sehr schwer löslich ist.

$K_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	79,94 %	80,32 %
H_2O:	5,55 %	5,18; 5,09 %
K_2MoO_4:	14,55 %	14,54 %

c) Ammoniumdekamolybdat.

Eine 10%ige Ammoniumparamolybdatlösung wird mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und im Thermostaten bei 40—50° einige Tage erwärmt. Man erhält dann ein weißes, in sechsseitigen Säulen kristallisierendes, schwer lösliches Salz, das dem Natrium- und Kaliumsalz isomorph it.

$(NH_4)_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	92,08 %	92,05; 92,10 %
H_2O:	4,60 %	4,83 %
$(NH_4)_2O$:	3,32 %	3,06; 3,11 %

Es wurden auch mit dem Natrium- und Ammoniumsalz Löslichkeitsbestimmungen bei steigenden Temperaturen ausgeführt. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Menge erfolgte derart, daß gewogene Mengen der bei der betreffenden Temperatur erhaltenen klaren Lösungen verdampft und verglüht wurden.

Löslichkeit von $(NH_4)_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

t°	Einwage	Gehalt an MoO_3	100 g Lsg. enth. $(NH_4)_2O \cdot 10\,MoO_3$
30	6,4748 g	0,0038 g	0,0582 g (im Mittel)
30	5,2304 g	0,0028 g	
40	8,6650 g	0,0068 g	0,0813 g (im Mittel)
40	4,3250 g	0,0034 g	
50	3,8466 g	0,0040 g	0,1056 g (im Mittel)
50	4,4768 g	0,0044 g	

Löslichkeit von $Na_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$.

t°	Einwage	Geh. an $Na_2O \cdot 10\,MoO_3$	100 g Lsg. enth. $Na_2O \cdot 10\,MoO_3$
30	5,6942 g	0,0050 g	0,0872 g (im Mittel)
30	3,9326 g	0,0034 g	
40	7,6192 g	0,0098 g	0,1174 g (im Mittel)
40	5,0342 g	0,0052 g	
50	3,2398 g	0,0066 g	0,2104 g (im Mittel)
50	7,5824 g	verbr. 2,05 ccm n/10 NaOH	

Die in Lösung gegangenen Mengen wurden hier bis auf eine Probe durch Eindampfen und Verglühen, und nicht durch Titrieren bestimmt; denn der Verbrauch an n/10 NaOH wäre infolge der geringen Löslichkeit dieser Salze so klein gewesen, daß die Bestimmungen ganz unexakt ausgefallen wären.

Auch Felix hat Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze, allerdings bei 100°, ausgeführt. Er fand, daß 100 g Lösung des Natriumsalzes 0,842 g $Na_2O \cdot 10\,MoO_3$ und 100 g Lösung des Ammoniumsalzes 0,447 g $(NH_4))_2O \cdot 10\,MoO_3$ bei dieser Temperatur enthalten. Trägt man die oben gefundenen Werte sowie die von Felix in ein Koordinatensystem ein, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Bestimmungen.

Konstitutionswasserbestimmung von $(NH_4)_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
66	0,4472 g	0,0096	2,19	1,9	2,1
100	0,4472 g	0,0145	3,24	2,8	1,2
	Entwässerung im Vakuum über konz. H_2SO_4.				
18	0,5550 g	0,0084	1,52	1,3	2,7

Konstitutionswasserbestimmung von $K_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$.

		Wasserverlust			
t°	Substanz	in g	in %	in Mol	Restgehalt in Mol
66	0,5288 g	0,0096	1,82	1,6	3,4
100	0,5288 g	0,0168	3,16	2,8	2,2
	Entwässerung im Vakuum über konz. H_2SO_4.				
18	0,4314 g	0,0062	1,44	1,3	3,7

Die unlöslichen Dekamolybdate müßten eigentlich in Analogie mit anderen schwer löslichen Salzen, wie $BaSO_4$, AgCl, kristallwasserfrei sein; der Wassergehalt, der sich dennoch bei ihnen findet, muß als konstitutiv gebunden angesehen werden. Auch die früher dargelegte Auffassung der Dekamolybdate als ungesättigte Grenzreihe $R_2H_8\left[H_2\overset{(Mo_2O_7)_5}{O}\right]$ macht es erforderlich, ihren gesamten Wassergehalt als konstitutiv gebunden zu betrachten. Im Hinblick darauf wurden obige Wasserbestimmungen ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß entgegen der gemachten Annahme doch eine Abgabe von Wasser stattfindet; aber immerhin ist der Wasserverlust ein geringer, so daß die Auffassung der Dekamolybdate als ungesättigte Grenzreihe der Heteropolyverbindungen sehr wahrscheinlich ist.

2. Lösliche Dekamolybdate.

a) Natriumdekamolybdat.

Zu einer 25%igen Lösung von Na_2MoO_4 wird unter Eiskühlung etwas mehr als die äquivalente Menge verdünnter Salzsäure zugegeben. Man erhält eine klare gelbliche Lösung, die über Schwefelsäure nach zwei Tagen ein undeutlich kristallines Pulver bläulicher Färbung abscheidet.

$Na_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 7\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	79,63 %	79,80; 80,35 %
H_2O:	7,74 %	7,55; 7,62 %
Na_2MoO_4:	12,66 %	12,34 %

Dieses Salz unterscheidet sich von dem unlöslichen Dekamolybdat, abgesehen von der etwas stärkeren Löslichkeit, nur um 1 Mol im Kristallwassergehalt.

b) Ammoniumdekamolybdat.

Einer 25%igen Ammoniumparamolybdatlösung wird unter Eiskühlung die äquivalente Menge Salzsäure zugefügt. Es scheidet sich sofort ein schneeweißer Niederschlag prismatischer Säulen ab.

$(NH_4)_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 13\,H_2O$.

MoO_3:	83,44 %	82,90; 82,88 %
$(NH_4)_2O$:	3,01 %	3,17; 3,18 %
H_2O:	13,56 %	13,93 %

c) Kaliumdekamolybdat.

Auch hier wurde einer 25%igen Lösung von Kaliummolybdat unter Eiskühlung die äquivalente Menge Salzsäure zugegeben. Es scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop ein Gemisch von zwei Kristallformen, und zwar Nadeln und Säulen, zeigt. Die Analyse bestätigt diesen Befund, daß hier kein einheitliches Salz vorliegt. Das Verhältnis von $K_2O : MoO_3$ war 1 : 9, 1 : 9,3. Das Salz, das Felix dargestellt und als $K_2O \cdot 10\,MoO_3 \cdot 15\,H_2O$ formuliert hatte, konnte also trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

Diese beiden Reihen der Dekamolybdate, die löslichen und die unlöslichen, unterscheiden sich also außer durch ihre Löslichkeit, im Kristallwassergehalt. Rosenheim und Felix fanden, daß man durch Kochen der Lösungen löslicher Dekamolybdate die unlöslichen erhalten kann. In welchen Beziehungen nun diese beiden Reihen von Dekamolybdaten zu einander stehen, läßt sich schwer sagen. Es ist unwahrscheinlich, daß verschiedene Hydrate derselben Salzreihe vorliegen, denn die Umwandlung der löslichen in die unlöslichen Verbindungen ist nach den bisherigen Versuchen nicht reversibel. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die beiden Salzreihen im Verhältnis der Isomerie zu einander stehen, eine Annahme, die allerdings einstweilen nur als Vermutung betrachtet werden kann. Es ist durchaus auch möglich, daß die löslichen Dekaverbindungen Vorstufe und vorletztes Zwischenprodukt in der Reihe der Polymolybdate sind, deren sehr beständige Endglieder die unlöslichen Dekasalze darstellen.

Es muß hier bemerkt werden, daß in der Literatur noch ein höher kondensiertes Salz als das Dekamolybdat, und zwar ein Natrium-16-Molybdat $Na_2O \cdot 16\,MoO_3 \cdot 9\,H_2O$, angegeben ist. Jander will es als dreibasisches Salz einer 24fach aggregierten Molybdänsäure, und zwar als $Na_3[H_9(Mo_{24}O_{78})]$, aufgefaßt wissen. Aber die wiederholten Versuche zur Darstellung dieses Salzes nach den

in der Literatur gemachten Angaben verliefen negativ, und es ergab sich, daß immer wasserhaltige Molybdänsäure vorlag.

Zusammenfassender Vergleich über die Konstitution der Polymolybdate.

Die vorstehenden Versuche haben, wenn man ihre Ergebnisse zusammenfassend betrachtet, als fast sicher ergeben, daß die Paramolybdate 7 Mol Konstitutionswasser enthalten, bei dem Ammonium-, Kalium- und Rubidiumsalz waren nur 7 Hydrate bekannt, und die vorliegende Konstitutionswasserbestimmung beim Natriumsalz kann als volle Bestätigung dafür angesehen werden. Auch die Molekulargewichtsbestimmungen von Jander haben ergeben, daß im Anion 6 Molybdatreste enthalten sind; er gibt nach seinem Befunde, ohne über die Konstitution etwas aussagen zu wollen, dem Anion die Formel $[H(Mo_6O_{21})]^V$, während nach vorliegenden Versuchen es als $[H_2(MoO_4)_6]^X$ aufgefaßt werden müßte. Nach Janders Auffassung wäre das Paramolybdat ein Neutralsalz des von ihm angenommenen, nach vorliegender ein Hydrosalz des hier angenommenen Anions. Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist nicht beträchtlich, jedoch spricht nach unserer Ansicht die Konstitutionswasserbestimmung für die letztere.

Hervorzuheben ist, daß, wie vielfach nachgewiesen, die Metallsalze schwach elektropositiver oder amphoterer Metalle der Parawolframate ausgesprochene Heteropolyverbindungen des Parawolframatanions sind, wie dies von Rosenheim und Schwer[21]) für das dreiwertige Al, Fe und Cr, von Friedländer und Keller[22]) für das dreiwretige Co, von Barbieri[23]) für das dreiwertige Rh und wieder von Barbieri[24]) für das zweiwertige Ni gezeigt ist. Für all diese Verbindungen ist nachgewiesen, daß ihr Konstitutionswassergehalt dem der Reinparawolframate entspricht, wenn man annimmt, daß in diesen das zentrale Wassermolekül durch das entsprechende zentrale Metallatom ersetzt ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oktomolybdaten. Auch hier stimmen Janders Molekulargewichtsbestimmungen mit der schon früher gemachten Annahme überein, daß im Anion 12 Molybdatreste aggregiert sind, nur widerspricht Jander der Annahme, daß Dimolybdat-Reste vorhanden sind, die nach seiner Ansicht nicht existieren. Demgemäß unterscheidet sich Janders Formel für das Oktomolybdat $Na_3[H_7(Mo_{12}O_{41})] \cdot 21\,H_2O$ von der hier angenommenen $Na_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 20\,H_2O$ um 1 Mol Konstitutionswasser, eine Differenz, die, wie oben angegeben, experimentell nicht entschieden werden kann. Immerhin sprechen auch

---

[21]) Ztschr. anorg. Chem. 89, 224 (1914).
[22]) Ber. 39, 4301 (1906).
[23]) Rend. Acc. Lincei [5] 23, 338 (1914).
[24]) Rend. Acc. Lincei [5] 23 II, 357 (1914).

hier die Zusammensetzungen der zahlreichen Heteropolyverbindungen, die von den Metamolybdaten sich ableiten, wie die Phosphor- und Arsenmolybdate, dafür, daß dieselben Ausführungen, wie sie oben für die Parawolframate gemacht wurden, gelten.

Für die Annahme des Mo_2O_7-Restes als Baustein dieser Verbindungen scheint mir die Tatsache zu sprechen, daß bei der hydrolytischen Zersetzung der Duodekamolybdate, wie vorhin ausgeführt, 2 Molybdänsäure-Reste — also ein Dimolybdat Mo_2O_7 — abgespalten werden, unter gleichzeitiger Bildung von Dekamolybdaten. Die Molekulargewichtsbestimmungen von Jander bei den Dekaverbindungen zeigen, daß hier 24 MoO_3-Reste im Mol vereinigt sind. Die Analyse kann zwischen beiden Formeln R_2O . 10 MoO_3 . aq. und 2,5 R_2O . 24 MoO_3 . aq. nicht entscheiden, sicher ist, daß auch hier Heteropolyverbindungen mit konstitutiv gebundenem Wasser vorliegen. Der Übergang von Duodeka- in Dekamolybdate ist nach unseren chemischen Kenntnissen leicht verständlich und sehr wahrscheinlich. Für die Bildung eines Anions mit 24 MoO_3-Resten nach Jander liegt bisher in der Literatur kein Analogon vor, und eine Einfügung einer derartigen Verbindung in die bisher bewährten Wernerschen Anschauungen erscheint als nicht möglich. Es wäre zu diskutieren, ob nicht bei der hydrolytischen Bildung der Dekaverbindungen eine Kondensation stattfindet, die allerdings dann im Molekül nur 20 MoO_3-Reste ergeben müßte. Das Molekulargewicht eines solchen Anions wird von dem von Jander angenommenen mit 24 Resten, wenn man es nach der Diffusionsmethode berechnet, experimentell sich kaum unterscheiden lassen. Es erscheint mir danach zur Zeit noch angebracht, bei der Formulierung dieser Verbindungen als Dekamolybdate zu bleiben.

IV. Über Molybdänsäuredihydrat $MoO_3 . 2 H_2O$.

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, daß bei Zugabe von überschüssiger Säure zu wässerigen normalen Molybdatlösungen die Voraussetzung für das Entstehen des Molybdänsäuredihydrates, der sogenannten gelben Molybdänsäure, gegeben ist. In der Literatur sind bisher folgende Molybdänsäurehydrate bekannt: 1. Molybdänsäureanhydrad MoO_3, 2. Molybdänsäuredihydrat $MoO_3 . 2 H_2O$, 3. α- und β-Molybdänsäuremonohydrat $MoO_3 . H_2O$, 4. kolloide Molybdänsäure.

Das unlösliche Molybdänsäureanhydrid wird aus den in der Natur vorkommenden Mineralien dargestellt. Aus MoS_3, dem Molybdänglanz, wird es durch Abrösten gewonnen, aus $PbMoO_4$, dem Gelbbleierz, wird es mit H_2SO_4 aufgeschlossen und aus dem Filtrat durch Eindampfen erhalten. Im allgemeinen wird also MoO_3 entweder durch Verglühen von abröstbaren Verbindungen oder durch Zersetzung von Molybdaten mittels Säuren als bläulichweißes amorphes Pulver gewonnen. Es ist nur in Alkalien löslich und wenig reaktionsfähig.

Die Darstellung der gelben Molybdänsäure $MoO_3 . 2 H_2O$ geschieht nach einer Vorschrift von Rosenheim[25]). Ein Liter einer wässerigen Lösung von Ammoniumparamolybdat (150 g im Liter) wird bei Zimmertemperatur in einen Liter einer 29—30%igen Salpetersäure unter starkem Umrühren eingetragen. In der klaren Lösung werden 200 g festes Ammoniumnitrat aufgelöst und mit einigen Körnchen gelber Molybdänsäure geimpft. Nach 10—14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich die gelbe Molybdänsäure zum größten Teil abgeschieden. Der Vorgang der Bildung der gelben Molybdänsäure ist ein merkwürdiger. Es muß hier noch bemerkt werden, daß die Molybdatlösung in die Salpetersäure eingetragen wird und nicht umgekehrt, da sich sonst sofort unlösliche Ammoniumpolymolybdate abscheiden. Die Lösung bleibt zunächst einige Tage klar, dann beginnt die Abscheidung der Molybdänsäure in gelben Kristallen, welche im Anfang langsam, später ganz schnell vor sich geht. Man erhält eine Ausbeute von etwa 75 %. Das merkwürdige Entstehen der gelben Molybdänsäure läßt sich nach Wöhler und Engels[26]) folgendermaßen erklären. Beim Auflösen der Polymolybdate durch die überschüssige Salpetersäure bildet sich eine polymerisierte Molybdänsäure, die als hochmolekulare Verbindung kolloide Eigenschaften hat. Bei einem Kolloid nun wird durch das Altern der Lösung eine stetige Aggregierung hervorgerufen, die zu solch hochkondensierten Molekülen führt, daß bei einem bestimmten Zeitpunkte seine Abscheidung beginnen muß. Dieser Vorgang findet sich bei der Darstellung der gelben Molybdänsäure und erklärt uns so, warum sich die gelbe Molybdänsäure erst nach 4 –5 Tagen trotz der Impfkristalle abzuscheiden beginnt.

Die Annahme, daß das gelbe Dihydrat ein hochpolymeres Produkt ist, wird durch Untersuchungen von Rosenheim und Bertheim[27]) und Rosenheim und Davidsohn[28]) gestützt. Sie untersuchten das Verhalten des Dihydrates in Lösung nach den verschiedensten Richtungen. Ihre kryoskopischen Bestimmungen ergaben Werte, die für die Anwesenheit einer hochpolymeren Säure, und zwar $(MoO_3)_8$, sprachen. Sie bestimmten auch die Löslichkeit von $MoO_3 . 2 H_2O$ bei den Temperaturen von 18—79° und konnten zwar wohl definierte Löslichkeiten feststellen, stießen aber auf die merkwürdige Tatsache, daß bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen beim Abkühlen das überschüssige Dihydrat auch nach einigem Stehen nicht wieder abscheiden, und sie erhielten beim Eindünsten einer solchen Lösung eine glasige kolloidale Molybdänsäure, die sehr viel Ähnlichkeit mit dem von Graham[29]) als erster

---

[25]) Ztschr. anorg. Chem. 50 (1906).
[26]) Kolloidchemische Beihefte I, 454 (1910).
[27]) Ztschr. anorg. Chem. 34, 427 (1903).
[28]) Ztschr. anorg. Chem. 37, 314 (1903).
[29]) J. chem. Soc. [2] 2, 318 (1864).

durch Dialyse einer salzsauren Na_2MoO_4-Lösung erhaltenen Produkt aufwies.

Die Löslichkeitsbestimmungen von Rosenheim und Bertheim ergaben folgende Werte: In 100 g Lösung befinden sich g MoO_3:

18°	30°	40°	50°	60°	70°	79°
0,106	0,257	0,454	0,643	1,076	1,705	1,740

Zur Kontrolle wurden noch zwei Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

t°	Einwage	Geh. an MoO_3	100 g Lsg. enth. MoO_3
0	9,0537 g	0,0067 g	0,078 g (im Mittel)
0	8,0846 g	0,0064 g	
30	15,015 g	0,0350 g	0,235 g (im Mittel)
30	8,7558 g	0,0206 g	

Wie ersichtlich, konnten die Werte von Rosenheim und Bertheim bestätigt werden.

Aus Bestimmungen der Leitfähigkeit von Lösungen des Dihydrates wie auch aus Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit mit Methylazetat, die Rosenheim und seine Mitarbeiter ausgeführt hatten, schlossen sie, daß in diesen Lösungen eine stark dissoziierte Molybdänsäure vorhanden sein müsse. Diese Tatsachen, die für eine Art Zwitterstellung der gelben Molybdänsäure zwischen den Kristalloiden und Kolloiden sprachen und für die zunächst keine Erklärung gefunden werden konnte, fanden ihre Aufhellung durch die fortschreitenden Erkenntnisse über die Natur der Kolloide. Wöhler und Engels[30]) beobachteten, daß die Lösungen des Dihydrates sich ultramikroskopisch wie ein Kolloid verhielten, und kamen zu der interessanten und einleuchtenden Ansicht, daß in diesen Lösungen ein allmählicher Übergang der elektrolytisch dissoziierten Molybdänsäure in die kolloidale Form stattfindet; sie sind weiter der Ansicht, daß trotz der Azidität, der Diffusionsfähigkeit und der guten Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure es uns gestattet ist, ihre Lösung als kolloidal anzusprechen, denn ihr großes Molekulargewicht, ihre Neigung zur Glasbildung beim Eindampfen, der Tyndal-Effekt und ihre Bildung von Kolloidverbindungen bei Zugabe von Gelatine zur Lösung, berechtigen uns zu dieser Annahme. Wöhler und Engels führten weiter aus, daß die Molybdänsäure als Semikolloid, eine Art von Kolloidion — ein Mittelding zwischen Kristalloid und Kolloid —, zu betrachten sei.

Diese Annahme erklärt die Beobachtungen Rosenheims, daß bei höherer Temperatur mit $MoO_3 . 2\,H_2O$ gesättigte Lösungen den Überschuß beim Abkühlen nicht abscheiden, es bleibt nämlich in diesem Falle die Molybdänsäure kolloidal gelöst. Ebenso erklärt es sich, wenn in den Lösungen der ursprünglich elektrolytisch dissoziierten Molybdänsäure die Dissoziation beim Stehen zurückgeht.

[30]) l. c.

Dampft man die Lösung des Dihydrates ein, so erhält man eine kolloidale Molybdänsäure glasiger Natur, die mit der von Graham erhaltenen identisch zu sein scheint. Rosenheim und Graham beobachteten weiter, daß die kolloidale Molybdänsäure bei Zugabe von Elektrolyten aus ihrer Lösung gefällt wird. Läßt man aber diese Lösungen altern, so nimmt ihre Ausflockbarkeit ab und es scheint ein Übergang der kolloidalen in die elektrolytisch dissoziierte Molybdänsäure stattzufinden. Damit in Einklang steht die Beobachtung von Graham, daß verdünnte Lösungen der kolloidalen Molybdänsäure nicht ausflockbar sind. Es scheint hier ein sehr merkwürdiger Fall eines reversiblen Überganges von kolloider zur kristalloiden Molybdänsäure vorzuliegen.

Was die früher erwähnten Monohydrate von MoO_3 anbetrifft, so werden sie durch Erwärmen einer Suspension von $MoO_3 . 2\,H_2O$ auf höhere Temperatur dargestellt. Vivier[31]) erhielt das Monohydrat durch mehrtägiges Erwärmen von $MoO_3 . 2\,H_2O$ in einer Molybdänmischung der Laboratorien auf 50—60°, während Rosenheim entgegen dessen Angaben es erhielt, als er eine einfache wässerige Suspension des Dihydrates auf 70° erhitzte. Ein anderes Monohydrat erhält man, wenn man die wässerige Suspension des Dihydrates nur auf 40—50° erwärmt. Dieses sogenannte α-Hydrat unterscheidet sich von dem ersteren, dem β-Hydrat, durch seine ausgeprägte Kristallform, seine größere Bindefestigkeit des Wassers und hauptsächlich dadurch, daß es klare Lösungen zu bilden vermag. Löslichkeitsbestimmungen beim α-Hydrat ergeben, daß seine Löslichkeitskurve mit der des Dihydrates einen gemeinsamen Schnittpunkt bei 32° enthält, daß aber dann bei steigender Temperatur die Löslichkeit des α-Hydrates stark abfällt und weit hinter der des Dihydrates zurückbleibt. So zeigt die Löslichkeit bei 80° für das α-Hydrat den Wert von 0,518 %, während die des Dihydrates 1,740 % beträgt. Auch das elektrische Leitvermögen dieser beiden Stoffe ist ein ganz verschiedenes, wie aus den folgenden Werten ersichtlich ist:

v:	32	64	128	256	512	1024
α-Hydrat λ:	71,4	89,4	95,2	96,9	100,3	104,1
Dihydrat λ:	129,5	147,5	155,6	160,6	163,6	169,0

Während die meisten Säureanhydride sehr leicht Wasser aufnehmen und in ihre Hydrate übergehen, es sei nur an P_2O_5, SO_3, N_2O_5 erinnert, die aus ihren Säuren schwer darstellbar sind, liegen die Verhältnisse bei der Molybdänsäure umgekehrt. Hier sind die verschiedenen Hydrate nur bei ganz bestimmten Bedingungen darstellbar, während das Anhydrid MoO_3 ein sehr beständiges Endprodukt ist und nicht dazu gebracht werden kann, Wasser aufzunehmen. Rosenheim glaubt, daß die verschiedenen Hydrate der Molybdänsäure bei ihren Übergängen ineinander nicht als einfache

[31]) Compt. rend. 106, 601 (1888).

Umwandlungen aufzufassen sind, sondern daß auf Grund der ganz verschiedenen Werte für Leitvermögen und Löslichkeit, die oben angegeben sind, hier Polymerisation und Entpolymerisation eine wesentliche Rolle spielen.

Das Dihydrat, das sich von dem Anhydrid stark unterscheidet, wurde auf seine Reaktionsfähigkeit mit verschiedenen organischen Stoffen im folgenden untersucht, und insbesondere aber die weiße Verbindung, die sich beim Umsetzen von $MoO_3 . 2\,H_2O$ mit reinem Methylalkohol bildet und deren Konstitution ungeklärt ist.

1. Einwirkung von Methylalkohol auf $MoO_3 . 2\,H_2O$.

Rosenheim und Bertheim[32]) waren die ersten, die durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Dihydrat eine weiße eigenartige Verbindung erhielten. Sie kristallisiert in mikrokristallinen Tafeln. Die Angaben der beiden Autoren konnten bestätigt werden, und es erwies sich dabei, daß die Bedingungen zur Darstellung dieser Verbindung am vorteilhaftesten waren, wenn man 10 g Dihydrat mit 50 ccm reinem Methylalkohol am Rückflußkühler im Rundkolben auf dem Wasserbade 20—30 Minuten kocht. Das Kochen hat so lange stattzufinden, bis die gelbe Farbe des Dihydrates völlig in weiß umgeschlagen hat. Kochen darüber hinaus führt zur Zersetzung und Reduktion unter gleichzeitiger Blaufärbung. Man erhält beim Abnutschen eine reine weiße Verbindung kristalliner Struktur, die in Methyl- und Äthylalkohol wenig, in Wasser aber leicht löslich ist, wodurch sie sich vom Dihydrat grundlegend unterscheidet. Sie färbt sich im Licht und an der Luft blau und verliert dauernd an Gewicht, was auf Abgabe von Methylalkohol zurückzuführen ist. Der Gewichtsverlust ist so stark, daß die Einwagen zur Analyse unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden mußten. Die Analyse dieses Körpers führte zu keinen konstanten Werten:

Gefunden:	Mo			C			H		
	54,04;	48,06;	47,01 %	9,14;	10,80;	7,60 %	3,06;	3,60;	2,81 %

Diese verschiedenen Werte sind darauf zurückzuführen, daß dieser Körper, wie erwähnt, dauernd Methylalkohol verliert, dann auch darauf, ob er sofort nach der Darstellung oder längere Zeit nachher untersucht wurde.

Rosenheim und Bertheim, die diese Verbindung als Dimethylmolybdat $MoO_2{=}(CH_3O)_2$ formuliert hatten, fanden folgende, auch nicht sehr befriedigende Werte:

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	50,54 %	48,68; 49,68; 49,11 %
C:	12,62 %	11,10; 11,81; 11,14 %
H:	3,18 %	3,61; 3,45; 3,25 %

[32]) l. c.

Felix, der diese Verbindung auch untersucht hatte, fand ganz abweichende Werte:

Gefunden:	Mo	C	H
	51,35; 50,18; 50,17 %	7,55; 8,95; 8,53 %	2,56; 2,82; 2,66 %

Es ergibt sich also, daß die analytische Untersuchung dieses Körpers infolge der von einander abweichenden Werte, die auf seine leichte Zersetzlichkeit zurückzuführen ist, nichts über die Konstitution feststellen kann.

Versuche, durch Modifikation der Darstellungsbedingungen eine etwas stabilere Form dieser Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. So wurde versucht, mit Hilfe eines Soxhlet-Apparates, in dem sich wasserfreies Kupfersulfat befand, auf das Dihydrat Methylalkohol einwirken zu lassen. Ebenso wurde die gelbe Molybdänsäure im Schüttelschießofen einige Stunden lang bei 150° der Einwirkung von Methylalkohol ausgesetzt, aber es wurde immer dieselbe instabile Verbindung erhalten.

Will man sich nun ein konstitutives Bild dieser Verbindung machen, so wären drei Möglichkeiten zu diskutieren: 1. sie nach Rosenheim und Bertheim als zweibasischen Methylester der Molybdänsäure anzusehen; dagegen sprechen aber die auch schon von ihnen gefundenen viel zu niedrigen Kohlenstoffwerte; ferner spricht dagegen, daß beim Einwirken von Äthylalkohol auf das Dihydrat gar keine Verbindung entsteht, die Molybdänsäure wird nur unter starker Blaufärbung reduziert. Würde die Verbindung mit Methanol ein Ester sein, so ist nicht einzusehen, warum sich mit Äthylalkohol nicht ein analoger Ester bilden sollte. 2. Es bestünde auch die Möglichkeit, daß sich eine Estersäure von der Formel $MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ CH_3O \end{matrix}$ gebildet hat. Errechnet man für diese Formel die Werte, so zeigen sie eine schlechte Übereinstimmung mit den gefundenen, so daß auch diese Annahme ausscheidet. 3. Am wahrscheinlichsten ist, daß sich hier ein Oxoniumsalz des Methylalkohols der Formel $MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ CH_3O \end{matrix} + CH_3OH$ gebildet hat; denn das amphotere Verhalten des Methylalkohols erklärt die auffallende Tatsache, daß die gelbe Molybdänsäure nur mit Methanol und mit keinem anderen Alkohol einer Umsetzung fähig ist.

Zusammenfassend wäre also der Vorgang so zu deuten, daß beim Kochen des Dihydrates mit Methanol letzteres, das hochpolymerisiert ist, sich in die einfache monomolekulare Form der Molybdänsäure H_2MoO_4 unter gleichzeitiger Anlagerung von CH_3OH aufspaltet. Für diese letztere Annahme sprechen eine Reihe von Tatsachen, die weiter unten ausgeführt sind.

Löslichkeitsbestimmungen.

Mit der durch Einwirkung von Methanol auf das Dihydrat erhaltenen Substanz wurden mehrere Löslichkeitsbestimmungen bei

0° ausgeführt. Dabei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß in der Lösung nach mehrstündigem Rühren, trotzdem in ihr sich noch Bodenkörper befand und man sie also als gesättigt ansehen konnte, wenn man ihr eine frische Menge dieser Substanz zufügte, der Gehalt der in Lösung gegangenen Menge sich anreicherte und sie so immer konzentrierter wurde. Aus diesem Grunde sind die zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen bei ein und derselben Temperatur, nämlich 0°, notwendig gewesen. Da die Lösung trübe durch das Filter lief, konnte sie nur durch Filtrieren mittels einer porösen Tonzelle klar erhalten werden.

Rührdauer	Einwage	Geh. an MoO_3	100 g Lsg. enth. MoO_3
4 Std.	11,4575 g	0,1396 g	1,19 % (im Mittel)
4 „	11,1320 g	0,1310 g	
8 „	11,0480 g	0,5632 g	5,09 % (im Mittel)
8 „	8,3548 g	0,4246 g	
12 „	11,4278 g	1,0754 g	9,35 % (im Mittel)
12 „	11,8866 g	1,1044 g	
16 „	5,1704 g	0,6424 g	12,43 % (im Mittel)
16 „	12,1642 g	1,5120 g	
20 „	12,8140 g	2,2788 g	17,98 %
24 „	10,8174 g	1,8924 g	18,42 %

Eine wässerige Lösung dieser Verbindung ist also bei einer Konzentration von 18,42 % als gesättigt zu betrachten. Interessant ist der Vergleich mit der Löslichkeit des Dihydrates; diese beträgt bei 0° nur 0,078 %.

Die erhaltene Lösung ist schwach bläulich gefärbt und scheidet nach mehrtägigem Stehen am Boden des Gefäßes kolloidale Molybdänsäure ab. Setzt man diesen konzentrierten, frisch hergestellten Lösungen die verschiedensten Neutralsalze zu, so fallen die betreffenden Oktomolybdate aus, was für die starke Dissoziation der Molybdänsäure in diesen Lösungen spricht. Damit im Einklang stehen die Molekulargewichtsbestimmungen, die mit dieser Substanz ausgeführt wurden.

Einwage	Lsg.-Mittel in g	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht
0,3996 g	16,5	0,520°	88,64
0,7372 g	16,5	0,940°	88,41
1,2048 g	26,5	0,970°	87,18

Das gefundene Molekulargewicht von 87—88 spricht dafür, daß hier in der Lösung eine stark dissoziierte monomolekulare Molybdänsäure H_2MoO_4 mit dem Molekulargewicht 162 vorhanden ist. Alle diese Tatsachen, die zunächst ohne Zusammenhang zu sein scheinen, finden ihre befriedigende Erklärung, wenn man sich die über die Natur der gelben Molybdänsäure gemachten Ausführungen vor Augen hält. Danach ist das Dihydrat eine Art Mittelding zwischen Ion und Kolloid mit durchaus reversiblem Charakter. Unter bestimmten Umständen ist es elektrolytisch dissoziiert,

unter anderen wiederum kolloidal gelöst. Behandelt man die hochpolymere, mindestens 8fach aggregierte gelbe Molybdänsäure mit siedendem Methylalkohol, so entsteht unter Spaltung dieses hochpolymeren Produktes eine weiße monomolekulare Form der Molybdänsäure H_2MoO_4 unter gleichzeitiger Anlagerung von Methylalkohol. Diese ist in Wasser leicht löslich und stark elektrolytisch dissoziiert, wie es das Molekulargewicht zeigt und auch die Tatsache, daß in dessen Lösungen bei Zugabe von Neutralsalzen Oktomolybdate ausfallen, die doch nur bei einer starken $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration entstehen.

Daß in diesen Lösungen gleichzeitig, gemäß dem reversiblem Charakter der gelben Molybdänsäure, ein Übergang der elektrolytisch dissoziierten Form in die kolloidale stattfindet, beweist die schon erwähnte Tatsache, daß diese Lösungen beim Stehen kolloidale Molybdänsäure abscheiden. Es wird nun auch das merkwürdige Verhalten dieses Körpers bei den Löslichkeitsbestimmungen erklärlich; dabei hatte sich nämlich gezeigt, daß trotz Vorhandensein von weißem Bodenkörper die Lösung sich als nicht gesättigt erwies und sich noch in viel stärkerem Maße konzentrieren ließ. Es hatte sich wahrscheinlich zunächst der ganze Stoff dieser Anlagerungsverbindung gelöst, aber während des andauernden Rührens war die elektrolytisch dissoziierte Form in die kolloide übergegangen und hatte sich dann am Boden des Rührgefäßes abgeschieden, was das Vorhandensein von Bodenkörper der ursprünglichen Substanz vortäuschte.

Die wässerigen Lösungen der Anlagerungsverbindung von gelber Molybdänsäure mit Methylalkohol sind schwach bläulich gefürbt und scheiden beim Stehen wie beim Kochen kolloidale Molybdänsäure ab; sie reagieren sauer. Fügt man ihnen Neutralsalze zu, wie NH_4Cl, KCl, $BaCl_2$ usw., so tritt eine sofortige Fällung ein, die unter dem Mikroskop sich als sehr gut kristallisiert erweist. Die Vermutung, daß es sich dabei um eine Art Fällung oder Aussalzung der in der Lösung vorhandenen Molybdänsäure handelt, erwies sich als falsch, und die Analyse dieser Niederschläge ergab, daß es sich in den meisten Fällen, wie schon früher vielfach erwähnt wurde, um Oktomolybdate handelte. Es wurden nun Fällungen mit verschiedenen Salzen systematisch vorgenommen und analytisch untersucht.

Es muß noch bemerkt werden, daß diese Fällungen in frisch hergestellten Lösungen vorzunehmen sind; arbeitet man nämlich mit gealterten Lösungen, so erhält man nicht die reinen Oktomolybdate, sondern Gemische von Salzen, da infolge des Überganges der elektrolytisch dissoziierten Form in die kolloidale beim Stehen, diese bei Zugabe von Neutralsalzen mit ausfällt und so die erhaltenen Salze verunreinigt.

Fügt man zu 10—15%igen Lösungen der Anlagerungsverbindung wässerige Lösungen von KCl, $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Dicyandi-

amidinsulfat zu, so fallen die betreffenden Oktomolybdate sofort in gutkristallisierenden Prismen aus. Es wurden auf diesem Wege folgende Salze erhalten:

1. $K_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O = K_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 27\,H_2O$
2. $BaO \cdot 8\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O \left[\begin{smallmatrix}(Ba)\\2\end{smallmatrix}\right]_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 24\,H_2O$
3. $Ag_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O \quad Ag_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 14\,H_2O$
4. $(C_2N_4H_7O)_2O \cdot 8\,MoO_3 \cdot 10\,H_2O = (C_2N_4H_7O)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 11\,H_2O$

Obige Verbindungen sind beim Abschnitt über die Oktomolybdate eingehender beschrieben; dort sind auch die Analysenzahlen angegeben.

Ammoniumhexamolybdat.

Fügt man zu einer 10—15%igen Lösung der mit Methylalkohol erhaltenen Anlagerungsverbindung eine wässerige NH_4Cl-Lösung zu, so fällt sofort ein in Nadeln kristallisierender Niederschlag aus. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$(NH_4)_2O \cdot 6\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O - (NH_4)_4H_6[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 20\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	76,32 %	76,02 %
$(NH_4)_2O$:	4,59 %	4,48; 4,72 %
H_2O:	19,08 %	19,38 %

Seltsamerweise fällt mit NH_4Cl ein Hexamolybdat aus, das sonst sehr selten erhalten wird. Klason[33]) hat ebenfalls ein Hexamolybdat dargestellt, hat aber nach seiner Formulierung als $(NH_4)_2O \cdot 6\,MoO_3 \cdot 5\,H_2O$ ein anderes Hydrat in Händen gehabt.

Guanidiniumsalz.

Bei Zugabe von Guanidiniumchloridlösung zu einer 10—15%igen Molybdänsäurelösung fällt ein in Nadeln kristallisierender Niederschlag aus. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$(CN_3H_6)_2O \cdot 6{,}6\,MoO_3 \cdot 7\,H_2O = (CN_3H_6)_3H_7\left[H_2\begin{smallmatrix}(Mo_2O_7)_5\\O\end{smallmatrix}\right]6\,H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:
MoO_3:	78,43 %	78,30; 77,95 %
(CN_3H_6):	9,80 %	9,86; 9,95 %
H_2O:	11,77 %	11,88 %

Die Analyse zeigt also, daß das Guanidiniumsalz zum Unterschied von den auf diesem Wege bisher erhaltenen Metamolybdaten ein Heteropolysalz der ungesättigten Grenzreihe darstellt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß, wenn man zu einer wässerigen Lösung der durch Einwirken von siedendem Methanol auf gelbe Molybdänsäure erhaltenen Anlagerungsverbin-

[33]) Ber. 34, 153 (1901).

dung Lösungen von Neutralsalzen zugibt, man in den meisten Fällen Oktomolybdate erhält. Eine Ausnahme bildet das Ammonium- und Guanidiniumsalz. Es muß darauf geachtet werden, daß mit frisch hergestellten Lösungen gearbeitet wird, denn sonst erhält man Salze, die mit kolloidaler, durch den Alterungsprozeß entstandenen und mitausgefällten Molybdänsäure verunreinigt sind.

Durch dieses Verfahren erhält man eine Quelle zur Darstellung von Oktomolybdaten, die die anderen bisher angewandten und in der Literatur beschriebenen Methoden, was Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Darstellung anbetrifft, weit übertrifft. Mittels dieser Methode lassen sich Salze, wie das Silber, Barium, Dicyandiamidinium usw. darstellen, die bisher auf keinem anderen Wege erhalten werden konnten. Es zeigt sich nur, daß die Salze, die schon auf anderem Wege dargestellt und mittels dieses Verfahrens reproduziert wurden, durchweg einen größeren Kristallwassergehalt aufweisen, so daß hier andere Hydrate vorliegen.

2. Über die Umsetzung des Dihydrates mit einigen organischen Stoffen.

Die gelbe Molybdänsäure $MoO_3 . 2\,H_2O$ zeigt ihre besondere Reaktionsfähigkeit darin, daß sie mit verschiedenen organischen Stoffen wohlcharakterisierte Verbindungen zu bilden vermag, während dem bläulich-weißen Molybdänsäureanhydrid MoO_3 diese Eigenschaft abgeht.

a) Methylmolybdänsäuresalicylsäure-methylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Dihydrat mit Methylalkohol gekocht, wobei sich zunächst die weiße Anlagerungsverbindung bildete; dann wurde zu dieser Suspension Methylsalicylat zugesetzt. Nach kurzem Kochen entsteht ein hellgelbes kristallinisches Pulver, das in Alkohol und Wasser schwer löslich ist.

	$C_9H_{10}O_6Mo.$	
	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	30,98 %	31,52 %
C:	34,82 %	33,90 %
H:	3,25 %	4,20 %

Dieser Verbindung muß man folgende Konstitution zuschreiben:

$$MoO_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ O—C_6H_4—CO_2CH_3 \end{matrix}$$

Diese Verbindung ist zuerst von Rosenheim und Bertheim dargestellt worden.

b) Molybdänsaures Acetylaceton.

Setzt man einer Suspension von fein gepulvertem Dihydrat in Äthylalkohol Acetylaceton zu, so geht nach kurzem Erhitzen ein

großer Teil der Molybdänsäure in Lösung. Filtriert man und läßt erkalten, so scheiden sich gut ausgebildete gelbe Kristalle ab, die in Aceton löslich sind.

$MoC_{10}H_{14}O_6$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	29,17 %	28,96; 29,12 %
C:	37,55 %	37,43 %
H:	4,33 %	4,50 %

Die Konstitution ist demnach: $MoO_2=[O\text{-}C(CH_3)-CH\text{-}CO\text{-}CH_3]_2$; es haben also 2 Moleküle Acetylaceton in der Enolform mit 1 Mol Molybdänsäure reagiert.

Dieses molybdänsaure Acetylaceton erweist sich bei Umsetzungen mit verschiedenen organischen Stoffen als sehr reaktionsfähig. Behandelt man es nämlich mit Benzol, Pyridin, Anilin und Aceton, so spaltet sich ein Teil des Acetylaceons ab und man erhält eine Reihe von neuen Körpern.

c) Monoacetylacetonmolybdat.

Schüttelt man das molybdänsaure Acetylaceton mit Benzol unter Erwärmen, so lagert es sich zu grünen Nadeln um, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

$MoC_5H_8O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	39,18 %	38,35 %
C:	24,49 %	24,31 %
H:	3,67 %	4,47 %

Das Benzol spaltet eine Acetylacetongruppe ab und die Konstitution ist demnach:

$$MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ (C_5H_7O_2) \end{matrix}$$

d) Pyridiniumacetylacetonmolybdat.

Beim Erwärmen von molybdänsaurem Acetylaceton mit Pyridin löst es sich und es scheiden sich beim Erkalten Tafeln gelber Farbe ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

$MoC_{10}O_5H_{13}N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	29,64 %	29,90 %
C:	37,04 %	37,53 %
H:	4,34 %	3,87 %
N:	4,32 %	4,28 %

Das Pyridin hat eine Acetylacetongruppe abgespalten und sich an ihrer Stelle unter Bildung eines Pyridiniumsalzes angelagert. Die Konstitution ist demnach:

$$MoO_2 < \begin{matrix} OC_5H_5NH \\ (C_5H_7O_2) \end{matrix}$$

e) Monoaniliniummolybdat.

Behandelt man das molybdänsaure Acetylaceton mit Anilin, so löst es sich beim Erwärmen; beim Erkalten scheiden sich sofort gelbe Prismen ab, die in Wasser löslich sind.

$MoC_6O_4H_9N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	37,65 %	37,38 %
C:	28,23 %	27,80 %
H:	3,53 %	4,01 %
N:	5,49 %	5,42 %

Das Anilin als stärkere Base wie das Pyridin spaltet das ganze Acelylaceton ab und bildet ein einbasisches Aniliniummolybdat folgender Konstitution:

$$MoO_2 < \begin{matrix} OH \\ OC_6H_5NH_3 \end{matrix}$$

Noch leichter wie aus Benzol läßt sich das Diacetylaceton molybdat aus Aceton umkristallisieren, aus dem es sich in schönen prismatischen Nadeln von grünlicher, durch Reduktion verursachter Farbe abscheidet. Auch hier ziegt sich, daß ein Teil des Acetylacetons abgespalten ist; die Analyse mehrerer derartiger Produkte ergab, daß durchgängig auf 2 Molybdänatome 3 Acetylacetonreste und etwas Wasser in dieser Verbindung enthalten waren. Es seien die Analysenzahlen eines Produktes angeführt, die übrigen ergaben mit kleiner Differenz im Wassergehalt dasselbe Molekularverhältnis.

$Mo_2C_{15}O_{12}H_{27}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo:	32,66 %	32,84 %
C:	30,62 %	30,91 %
H:	4,08 %	3,90 %

Hieraus würde sich die Formel $Mo_2O_3(C_5H_7O_2)_3 \cdot 3\,H_2O$ ergeben. Über die Konstitution dieser Verbindung läßt sich vorläufig nichts Endgültiges aussagen.

Zusammenfassung der Resultate

In der Einleitung zu vorstehender Arbeit wird die Entwicklung der Anschauungen über die Konstitution der Polymolybdate kurz geschildert; es wird darauf hingewiesen, daß nach dem chemischen Verhalten zwei Gruppen von Polymolybdaten zu unterscheiden sind, die im wesentlichen den Verbindungen der Polywolframate entsprechen. Für diese beiden verschiedenen Gruppen werden in der Struktur verschiedene Anionen angenommen. Die Polymolybdat-Anionen enthalten als integrierenden Bestandteil sämtlich konstitutiv gebundenes Wasser. Über die Struktur der Anionen bestehen noch widersprechende Ansichten, deren Zahl vermehrt ist durch Untersuchungen von Jander und seinen Mitarbeitern, die während der Ausführung dieser Arbeit veröffentlicht wurden. Deswegen wurde im experimentellen Teil eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die sich mit der Struktur der Polymolybdate beschäftigten.

I. Es wurde Natriumparamolybdat rein dargestellt und in bezug auf seinen Gehalt an konstitutiv gebundenem Wasser sowie in bezug auf die Leitfähigkeit seiner wässerigen Lösungen untersucht. Es ergab sich, daß die Verbindungen der Molekularformel $5\,Na_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,38\,H_2O$ 7 Mol konstitutiv gebundenes Wasser enthielten und daß dieser Befund mit der schon früher angenommenen Formel $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6]\,.\,31\,H_2O$ im Einklang steht.

II. Die sogenannten Oktomolybdate wurden, teilweise als Metamolybdate bezeichnet, in Analogie mit den Metawolframaten mit der Konstitutionsformel $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]\,.\,x$ aq. belegt. Es wurde eine größere Anzahl dieser Verbindungen nach verschiedenen teils neuen Methoden dargestellt und einige, wie das gut kristallisierende Silber- und das Dicyandiamidinsalz, zum ersten Male gewonnen. Die Bestimmung des Konstitutionswassers wurde nach verschiedenen Methoden teils isobar, teils isotherm ausgeführt. Die Bestimmungen führten, da die Salze sich individuell verschieden verhielten, nicht zu unbedingt eindeutigen Ergebnissen, ergaben aber doch mit großer Wahrscheinlichkeit, daß diese Verbindungen der obigen Formel entsprechend je 4,5 Mol konstitutiv gebundenes Wasser enthielten.

Umsetzungen der Oktomolybdate mit den Chloriden anderer Basen führten mitunter zu gut charakterisierten Tetra- und Hexamolybdaten, die hiernach als höherbasische Metamolybdate aufgefaßt wurden.

Durch Verwitterung der Metamolybdate, sowie durch hydrolytische Zersetzung in Lösungen entstehen aus den Duodeka-

molybdaten Dekamolybdate von großer Beständigkeit, die hiernach im Gegensatz zu Jander als Verbindungen der Formel $R_2H_8\left[H_2\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\O\end{matrix}\right]$ aufgefaßt wurden. Diese Verbindungen wurden auch in bezug auf ihre Löslichkeit untersucht.

III. Die geschilderten Ergebnisse beweisen mit Sicherheit, daß sämtliche Polymolybdatanionen konstitutiv gebundenes Wasser enthalten, wenn sie auch keinen endgültigen Aufschluß über die Konstitution selbst bringen.

IV. Nach den Angaben von Rosenheim und seinen Mitarbeitern wurde das offenbar hochpolymere $MoO_3 . 2\,H_2O$ dargestellt und seine Löslichkeit bei einigen Temperaturen untersucht. Durch Behandeln mit Methylalkohol geht diese Verbindung in ein weißes Produkt über, das früher als Molybdänsäuredimethylester aufgefaßt wurde. Dieser Auffassung mußte auf Grund vorliegender Befunde widersprochen werden, wenn sich auch nicht mit Bestimmtheit sagen läßt, als was diese Verbindung aufzufassen ist. Ihre außerordentlich hohe Löslichkeit in Wasser bei 0° wurde bestimmt und durch Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen, daß in ihr offenbar eine monomolekulare Molybdänsäure der Formel H_2MoO_4 enthalten ist. Die wässerige Lösung dieser Verbindung gibt mit Alkali- und Erdalkalisalzen sehr gut kristallisierende Metamolybdate.

V. Das Dihydrat $MoO_3 . 2\,H_2O$ reagiert mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Es wurde die Verbindung mit Salicylsäuremethylester, sowie auch mit Acetylaceton dargestellt, aus letzterer als Muttersubstanz wurden noch folgende Körper gewonnen:

1. Monoacetylacetonmolybdat: $MoO_2 < \begin{matrix}OH\\(C_5H_7O_2)\end{matrix}$
2. Pyridiniumacetylacetonmolybdat: $MoO_2 < \begin{matrix}OC_5H_5NH\\(C_5H_7O_2)\end{matrix}$
3. Monoaniliniummolybdat: $MoO_2 < \begin{matrix}OH\\OC_6H_5NH_3\end{matrix}$
4. aus Aceton: $Mo_2O_3(C_5H_7O_2)_3 . 3\,H_2O$ mit ungeklärter Konstitution.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium, Berlin N, von Januar 1930 bis März 1931 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Arthur Rosenheim, danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Lebenslauf

Ich, Jakob Koppel Fröhlich, wurde am 10. Februar 1904 in Storojineti (Bukowina, Rumänien) als Sohn des Kaufmanns M. Fröhlich geboren. Ich besuchte das Realgymnasium in Storojineti und machte mein Abitur am Deutschen Staats-Realgymnasium in Cernauti im Jahre 1923. Ich wurde im Wintersemester 1924/25 an der Berliner Universität als ordentlicher Student immatrikuliert und bestand mein erstes Verbandsexamen im November 1928 bei Herrn Prof. Schroeter, das zweite am Ende des Jahres 1929 bei den Herren Prof. Rosenheim und Prof. Günther.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

Bodenstein, Caspari, Eitel, Gehrke, Liebert, Marckwald, Maier, Nernst, Pringsheim, Reichenbach, Riesenfeld, Rosenheim, Schrauth, Schroeter, Thoms, Wehnelt.